

55/050



PCT



(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFF, Andreas [DE/DE]; Kleyer Feld 2, 44149 Dortmund (DE). **KOBUS, Axel** [DE/DE]; Gräfin-Imma-Strasse 119, 44797 Bochum (DE). **THONG, Dennis** [MY/DE]; J.-Brahms-Strasse 63, 45772 Marl (DE). **GOEDECKE, Ralf** [DE/DE]; Ulmenstr. 18, 63517 Rodenbach (DE). **ROOS, Martin** [DE/DE]; Brinkweg 5d, 45721 Haltern (DE). **BALDUF, Torsten** [DE/DE]; Oppauer Strasse 10, 45772 Marl (DE).

**(74) Anwalt: HERZOG, Martin; Kahlhöfer Neumann Herzog
Fießer. Karlstrasse 76, 40210 Düsseldorf (DE).**

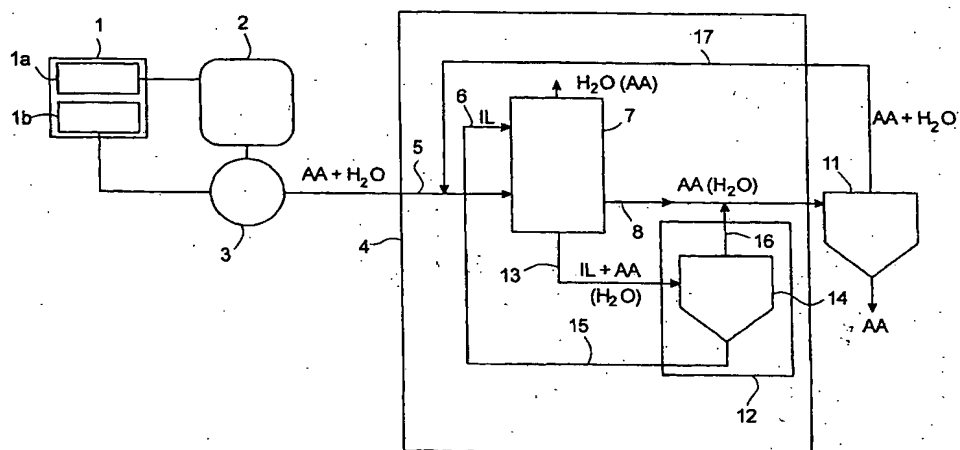
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG VON MONOMEREN AUS EINER MONOMER-HALTIGEN ZUSAMMENSETZUNG



(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von einem mindestens eine Doppelbindung aufweisenden Monomeren, nachfolgend „Monomer“ genannt, insbesondere (Meth)Acrylsäure, aus einer dieses Monomer und mindestens eine von diesem Monomer verschiedene

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/085371 A1



CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,

RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verunreinigung beinhaltenden Zusammensetzung Z, umfassend die Verfahrensschritte: -in Kontakt bringen der Zusammensetzung Z mit einem Zusatzstoff, wobei der Zusatzstoff -- einen Schmelzpunkt von höchstens 150°C und -- einen Dampfdruck bei einer Temperatur von 20°C von höchstens 1 mbar aufweist, unter Bildung einer Trennphase sowie - Abtrennen des Monomers aus dieser Trennphase, eine Vorrichtung zur Herstellung eines Monomers, die Verwendung von Zusatzstoffen zur Abtrennung von einem Monomeren aus einer Monomer-haltigen Zusammensetzung, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Monomere, chemische Produkte beinhaltend dieses Monomer sowie die Verwendung dieses Monomers in oder zur Herstellung von chemischen Produkten.

VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG VON MONOMEREN
AUS EINER MONOMER-HALTIGEN ZUSAMMENSETZUNG

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von einem mindestens eine Doppelbindung aufweisenden Monomeren, nachfolgend „Monomer“ genannt, insbesondere (Meth)Acrylsäure, aus einer Monomer-haltigen Zusammensetzung, eine Vorrichtung zur Herstellung eines Monomers, die Verwendung
10 von Zusatzstoffen zur Abtrennung von einem Monomeren aus einer Monomer-haltigen Zusammensetzung, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Monomere, chemische Produkte beinhalten dieses Monomer sowie die Verwendung dieses Monomers in oder zur Herstellung von chemischen Produkten.

15

Bei dem erfindungsgemäßen Monomer handelt es sich um dem Fachmann geläufige Monomere, die in der Kunststoffsynthese eingesetzt werden. Die Monomere weisen ein Molekulargewicht im Bereich von 28 bis 300 g/mol, vorzugsweise 30 bis 250 g/mol und besonders bevorzugt 70 bis 200 g/mol auf. Hierunter fallen
20 einerseits nur aus Kohlenwasserstoffen bestehende CH-Monomere, vorzugsweise Styrol, α -Methylstyrol, und andererseits neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff oder Stickstoff oder beides aufweisende CHO/N-Monomere, vorzugsweise (Meth)Acrylsäure, Butylacrylat, Acrylnitril sowie Acrylamid, wobei (Meth)Acrylsäure bevorzugt ist. (Meth)Acrylsäure wird in diesem Text für die
25 Verbindungen mit den Nomenklaturnamen „Methacrylsäure“ und „Acrylsäure“ verwendet. Von beiden Verbindungen ist die Acrylsäure erfindungsgemäß bevorzugt.

Acrylsäure wird üblicherweise durch katalytische Dampfphasenoxidation von
30 Propylen mit einem sauerstoffhaltigen Gas erhalten. Dabei wird in einem zweistufigen Prozess das Propylen zunächst auf katalytischem Weg zu Acrolein oxidiert, welches anschließend in einer zweiten Verfahrensstufe ebenfalls unter Ein-

satz von Katalysatoren zur Acrylsäure umgesetzt wird (siehe z. B. DE-A-19 62 431, DE-A-29 43 707, EP-A-257 565, WO 99/14181 A1). In vergleichbarer Weise erfolgt die Synthese von Methacrylsäure durch katalytische Oxidation von Isobutylen, tert-Butanol, Methacrolein oder Isobutylaldehyd in der Gasphase.

5

Bei der Synthese von Monomeren wie der katalytischen Oxidation von Propylen bzw. Isobutylen in der Gasphase entstehen jedoch neben der (Meth)Acrylsäure jede Menge an Nebenprodukten, die die direkte Weiterverarbeitung nicht gestatten, da der erhaltene Kunststoff für den Einsatz in Weiterverarbeitungsprodukten eine unzureichende Reinheit aufweisen würde. Zu diesen als Verunreinigungen auftretenden Nebenprodukten gehören im Falle der Oxidation von Propylen in der Gasphase insbesondere Essigsäure, Propionsäure und Aldehyde sowie Wasser.

10

Erwünscht ist jedoch möglichst reine, von Nebenprodukten freie (Meth)Acrylsäure. So wird beispielsweise Acrylsäure in Form von vernetzten, wasserabsorbierenden Polyacrylaten in Artikeln eingesetzt, die zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten bestimmt sind. Hierbei handelt es sich vor allem um Windeln, die für Säuglinge und bei Altersinkontinenz eingesetzt werden, und um Damenhygieneartikel, die im Zusammenhang mit Regelblutungen eingesetzt werden. Alle Anwendungen dieser Artikel haben gemein, dass die Artikel für eine vergleichsweise lange Zeit, in der Regel mehrere Stunden, in Hautkontakt eingesetzt werden. Da von den Artikeln Körperflüssigkeiten aufgenommen werden, stehend sie darüber hinaus über diesen langen Zeitraum in Flüssigkeitskontakt mit der Haut oder mit Schleimhäuten. Aus diesem Grunde sind die toxikologischen Anforderungen, die an die auf Polyacrylaten basierenden Polymere gestellt werden, sehr hoch. Zur Herstellung der Polyacrylate können demnach nur hochreine Ausgangssubstanzen, insbesondere nur hochreine Acrylsäure, eingesetzt werden.

20

25

Um hochreine (Meth)Acrylsäure zu erhalten, gilt es daher, die in den Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure erhaltenen gasförmigen Oxidationsproduk-

30

te dahingehend aufzuarbeiten, dass die (Meth)Acrylsäure unter Erhalt hochreiner (Meth)Acrylsäure möglichst selektiv abgetrennt wird.

Insbesondere hinsichtlich der Abtrennung von Acrylsäure aus den gasförmigen Oxidationsprodukten sind im Stand der Technik zahlreiche unterschiedliche Ver-
fahren beschrieben.

So ist aus DE-A-21 36 396 bekannt, die Acrylsäure aus den bei der katalytischen Oxidation von Propylen bzw. Acrolein erhaltenen Reaktionsgasen durch Gegenstromabsorption mit einem Gemisch aus 75 Gew.-% Diphenylether und 25 Gew.-% Diphenyl abzutrennen. Weiterhin ist aus DE-A-24 49 780 das Abkühlen des heißen Reaktionsgases durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem Direktkondensator (Quenchapparat) vor der Gegenstromabsorption bekannt.

Neben der Absorption des die Acrylsäure enthaltenden Reaktionsproduktes in einem hochsiedendes Lösungsmittelgemisch sehen andere bekannte Verfahren eine Totalkondensation des ebenfalls bei der katalytischen Oxidation entstehenden Reaktionswassers vor. Dabei entsteht eine wässrige Acrylsäurelösung, die über Destillation mit einem azeotropen Mittel (JP 11 24 766, JP 71 18 766) oder über Extraktionsverfahren (DE-A-21 64 676), die ggf. von einer Kristallisation gefolgt sein kann (WO 99/14181 A1) weiter aufgearbeitet werden kann.

Unabhängig von der Art der vorstehend beschriebenen Verfahren zur Abtrennung der Acrylsäure aus den Reaktionsgasen reicht die Reinheit der so erhaltenen Acrylsäure im Allgemeinen nicht aus, um diese unmittelbar bei der Herstellung von Superabsorbern auf Basis vernetzter Polyacrylate einsetzen zu können. Bei der Weiterverarbeitung zu Polyacrylaten stören insbesondere Maleinsäure, Oligomere, Essigsäure, Propionsäure oder Aldehyde sowie Wasser oder einzeln oder deren Gemische.

Eine Abtrennung der (Meth)Acrylsäure aus den durch Gegenstromabsorption erhältlichen (meth)acrylsäure-haltigen Lösungsmittelgemischen oder aus den durch Totalkondensation erhaltenen wässrigen (Meth)Acrylsäure-Lösungen und die damit verbundene Abtrennung der (Meth)Acrylsäure von den Nebenprodukten ist durch Destillationsverfahren, durch Kristallisationsverfahren oder durch Kombinationen dieser Verfahren möglich (siehe hierzu z. B. auch DE-A-196 00 955). Durch einfache Destillationsverfahren können aber ähnlich siedende Nebenprodukte, insbesondere Propionsäure (T_s Propionsäure: 140,9 °C, T_s Acrylsäure: 141,6°C) nicht abgetrennt werden. Durch Kristallisationsverfahren umfassend einen Kristallisationsschritt wiederum ist eine zufriedenstellende Reinheit der (Meth)Acrylsäure häufig nicht zu erzielen. Außerdem kann während der Kristallisation eine eutektische Zusammensetzung erreicht werden, bei der eine Trennung der (Meth)Acrylsäure von den als Verunreinigungen auftretenden Nebenprodukten durch Kristallisation nicht oder nur schwer möglich ist.

15 Ferner lehrt US 4,230,888 ein Verfahren zur Aufreinigung von Acrylsäure durch Kristallisation in Gegenwart von Kochsalz, wobei durch eine Kochsalzzugabe der eutektische Punkt beeinflusst wird. Nachteilig ist die Tatsache, dass das Kochsalz als Lösung zugefügt werden muss und damit durch das Lösungsmittel eine weitere unerwünschte Komponente in das zu trennende System eingeführt wird. Außerdem kann das Kochsalz bei höheren Konzentrationen mit der kristallisierten Acrylsäure ausfallen und somit zu einer unerwünschten mehrphasigen Feststoff-Flüssigkeits-Mischung führen. In dieser Mischung liegen neben den Acrylsäurekristallen auch Kochsalzkristalle vor, so dass eine Trennung von zwei Feststoffen 25 erfolgen muss. Eine Trennung ist sehr aufwendig. Zudem ist der Einsatz von Kochsalz wegen dessen stark korrodierender Wirkung nachteilhaft.

WO 02/074718 offenbart die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten in einem Destillationsverfahren zur Trennung von engsiedenden Gemischen. Aufgrund der 30 geringen thermischen Belastbarkeit von Monomeren ist allgemein eine destillative Aufarbeitung von Monomeren mit der Bildung von unerwünschten Reaktionspro-

dukten der Monomere begleitet oder führt aufgrund einer spontan auftretenden Polymerisation zu unerwünschten Unterbrechungen in der Aufarbeitung von Monomeren.

- 5 Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, die sich aus dem Stand der Technik ergebenden Nachteile der Verfahren zur selektiven Abtrennung von Monomeren bzw. (Meth)Acrylsäure aus Monomer- bzw. (Meth)Acrylsäurehaltigen Zusammensetzungen zu überwinden.
- 10 Der vorliegenden Erfindung lag insbesondere die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit dem in möglichst wenigen Trennungsschritten mit gewünschter Reinheit ein Monomer aus einer Monomer-haltigen Zusammensetzungen möglichst selektiv und schonend, ohne unnötige Betriebsunterbrechungen abgetrennt werden kann.
- 15 Eine weitere, der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, eine Vorrichtung bereitzustellen, mit dem in möglichst wenigen Trennungsschritten mit gewünschter Reinheit ein Monomer aus einer Monomer-haltigen Zusammensetzungen möglichst selektiv und schonend, ohne unnötige Betriebsunterbrechungen abgetrennt werden kann.
- 20

Auch lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Monomer bereitzustellen, welches einen möglichst hohen Reinheitsgrad aufweist.

- 25 Zudem bestand eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, das bei Abtrennung eines Monomers aus einer Monomer-haltigen Zusammensetzung in dem nach der Abtrennung erhaltenen Monomer die neben dem Monomer in der Monomer-haltigen Zusammensetzung enthaltenen Verunreinigungen möglichst gleichmäßig und ausnahmslos abgereichert werden.

30

Weiterhin bestand eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, wässrige Monomerphasen, insbesondere wässrige Acrylsäurelösungen bereit zu stellen, die bei steigendem Wassergehalt eine gesteigerte Reinheit des Monomers bzw. der Acrylsäure aufweisen. Derartige wässrige Acrylsäurelösungen sind für die Lösungs- Emulsi-
5 ons- oder Suspensionspolymerisation zur Herstellung von wasserabsorbierenden, Hydrogel-bildenden Polymeren von besonderen Interesse. Bisher wird zur Herstellung dieser Polymere hochreine, wasserfreie durch Destillation erhaltene Acrylsäure zunächst mit Wasser versetzt, um anschließend dem Polymerisationsverfahren als wässrige Acrylsäurelösung zugeführt zu werden.

10

Diese Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren zur Abtrennung eines Monomers aus einer Monomer-haltigen Zusammensetzung, sowie durch eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens, durch die Verwendung von Zusatzstoffen bei der Abtrennung eines Monomers aus einer Monomer-haltigen Zusammensetzung, durch die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Monomere
15 sowie durch Fasern, Formkörper, Filme, Schäume, superabsorbierende Polymere, Spezialpolymere für die Bereiche Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredelung oder Papierherstellung oder Hygieneartikel, mindestens basierend auf dem erfindungsgemäßen Monomeren, sowie die Verwendung des erfindungsgemäßen Monomeren in Fasern, Formkörpern, Filmen,
20 Schäumen, superabsorbierenden Polymeren, Spezialpolymeren für die Bereiche Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredelung oder Papierherstellung oder Hygieneartikeln.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Abtrennung, vorzugsweise zur selektiven Abtrennung, von einem mindestens eine, vorzugsweise nur eine, Doppelbindung aufweisenden Monomeren aus einer dieses Monomer und mindestens eine von diesem Monomer verschiedene Verunreinigung beinhaltenden Zusammensetzung Z umfasst die Verfahrensschritte:

30

- in Kontakt bringen der Zusammensetzung Z mit einem Zusatzstoff, wobei der Zusatzstoff
 - einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmten Schmelzpunkt von höchstens 150°C, bevorzugt von höchstens 125°C und besonders bevorzugt von höchstens 100°C, wobei jedoch vorzugsweise der Schmelzpunkt nicht unterhalb von -80°C, besonders bevorzugt nicht unterhalb von -60°C und darüber hinaus nicht unterhalb von -55°C liegt, und
 - einen gemäß der hierin beschriebenen Testmethode bestimmten Dampfdruck, bei einer Temperatur von 20°C von höchstens 1 mbar, bevorzugt von höchstens 0,1 mbar, besonders bevorzugt von höchstens 0,01 mbar und darüber hinaus bevorzugt von höchstens 0,001 mbar aufweist,unter Bildung einer Trennphase
 - Abtrennen des Monomeren aus dieser Trennphase.
- Bei dem erfindungsgemäßen Monomer handelt es sich um dem Fachmann geläufige Monomere, die in der Kunststoffsynthese eingesetzt werden. Die Monomere weisen ein Molekulargewicht im Bereich von 28 bis 300 g/mol, vorzugsweise 30 bis 250 g/mol und besonders bevorzugt 70 bis 200 g/mol auf. Hierunter fallen einerseits nur aus Kohlenwasserstoffen bestehende CH-Monomere, vorzugsweise Styrol, α -Methylstyrol, und andererseits neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff oder Stickstoff oder beides aufweisende CHO/N-Monomere, vorzugsweise (Meth)Acrylsäure, Butylacrylat, Acrylnitril sowie Acrylamid, wobei (Meth)Acrylsäure bevorzugt ist. (Meth)Acrylsäure wird in diesem Text für die Verbindungen mit den Nomenklaturnamen „Methacrylsäure“ und „Acrylsäure“ verwendet. Von beiden Verbindungen ist die Acrylsäure erfindungsgemäß bevorzugt. Neben den CHO/N-Monomeren sind die Monomere bevorzugt, die neben

einer CC-Doppelbindung eine Säuregruppe oder ein Salz davon oder ein Derivat einer Säuregruppe wie eine Ester, vorzugsweise eine Säuregruppe oder ein Salz davon aufweisen. Hierunter sind (Meth)Acrylsäure oder deren Salze, Methylmethacrylat, Methylacrylat oder Butylacrylat bevorzugt, wobei (Meth)Acrylsäure
5 besonders bevorzugt ist.

Als Verunreinigungen kommen alle bei der Monomersynthese oder auch bei der Aufarbeitung des Monomers anfallenden, von dem Monomer verschiedene Stoffe in Betracht. Bei der Aufarbeitung anfallende Verunreinigungen sind neben Was-
10 ser organische Verbindungen, insbesondere organische Verbindungen in denen das Monomer bei der Aufarbeitung, vorzugsweise bei einem Quencheschritt, gebunden, vorzugsweise gelöst, wird. Eine besonders bevorzugte Verunreinigung ist Wasser.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Zusatzstoff beinhaltend, vorzugsweise im wesentlichen bestehend aus, mindestens

- i. eine ionische Flüssigkeit oder
- 20 ii. ein hochverzweigtes, vorzugsweise ein hyperverzweigtes Polymer oder
- iii. eine Mischung aus mindestens zwei davon

eingesetzt.

25

i. Ionische Flüssigkeiten

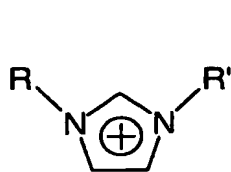
Unter dem Begriff „ionische Flüssigkeit“ wird erfindungsgemäß ein Salz, vorzugsweise ein organisches Salz mit einem Schmelzpunkt von weniger als 100°C
30 verstanden, besonders bevorzugt ein organisches Salz, welches bereits bei Umgebungsbedingungen (20°C, 1013 mbar) in flüssigem Aggregatzustand vorliegt.

Allgemein zeichnen sich ionische Flüssigkeiten durch günstige Eigenschaften insbesondere im Hinblick auf einen potentiellen Einsatz als Lösungsmittel aus und gelten als neue Klasse innovativer Lösungsmittel. Aufgrund der hohen Siedepunkte besitzen ionische Flüssigkeiten unter moderaten Bedingungen nahezu keinen Dampfdruck bei gleichzeitig relativ geringen Flüssigkeitsviskositäten, so dass vereinfachte Produktaufarbeitungen sowie höhere Reinheiten mittels ionischer Flüssigkeiten realisiert werden können und kaum oder garnicht Spuren von ionischen Flüssigkeiten in den aufgearbeiteten Produkten nachzuweisen sind. Zudem stellen ionische Flüssigkeiten durch ihre kombinatorische Vielfalt, die sich durch die Variation der Anionen und Kationen ergibt, ein besonders flexibles Lösungsmittelkonzept dar, das sich auf die zu lösenden technischen Aufgaben durch Wahl geeigneter Kombinationen und Konzentrationen genau anpassen lässt. Im Zusammenhang mit erfindungsgemäß geeigneten ionischen Flüssigkeiten wird auf WO 02/074718 A2, insbesondere auf Seiten 3 bis 14 bezug genommen, wobei die Offenbarung der WO 02/074718 A2 einen Teil dieser Offenbarung bildet. Weiterhin kommen erfindungsgemäß auch Mischungen ionischer Flüssigkeiten in betracht, wie unter anderem von Scionix Ltd. UK angeboten. Weiterhin wird in diesem Zusammenhang auch auf die Offenbarung in Aldrichimica Acta Vol. 35, No. 3, S. 75-83 2002 verwiesen, auch dieser Text bildet einen Teil der Offenbarung dieser Erfindung.

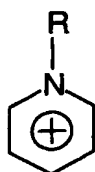
Erfindungsgemäße bevorzugte ionische Flüssigkeiten umfassen als Kationen eine ein Stickstoffatom oder ein Phosphoratom beinhaltende organische Verbindung. Besonders bevorzugte Kationen sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- A. Imidazolium-Ionen,
- B. Pyridinium-Ionen,
- C. Ammonium-Ionen oder
- D. Phosphonium-Ionen,

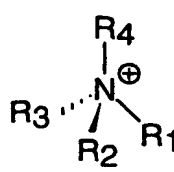
deren Strukturen nachfolgend dargestellt sind:



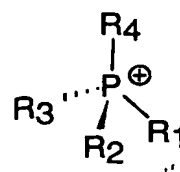
Imidazolium-Ion



Pyridinium-Ion



Ammonium-Ion



Phosphonium-Ion

5

Bevorzugte Imidazolium-Ionen, Pyridinium-Ionen, Ammonium-Ionen oder Phosphonium-Ionen sind diejenigen, bei denen die Reste R, R', R₁, R₂, R₃ und R₄ lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, vorzugsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Polyoxyalkylene, vorzugsweise Kohlenwasserstoffe, mit
 10 1 bis 40, besonders bevorzugt mit 1 bis 30 und darüber hinaus bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind. Besonders bevorzugte Gruppen R, R', R₁, R₂, R₃ und R₄ sind unabhängig von einander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl-Gruppe, Ethyl-, iso-Propylgruppe, n-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Hexyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, Oktyl-, Nonyl- und Pentyl-Gruppe, wobei Methyl-
 15 Gruppe, Ethyl-, iso-Propylgruppe, n-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Hexyl- oder Cyclohexyl-Gruppen besonders bevorzugt sind. Diese Kohlenwasserstoffgruppen können wiederum weitere funktionelle Gruppen aufweisen, mit denen mit gewünschten Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit eingestellt werden können.

20

Neben diesen Kationen sind auch die Alkalimetall-Kationen Na⁺ und K⁺ bevorzugte Kationen, wobei von diesen Na⁺ besonders bevorzugt ist.

25

Als Anionen umfassen die erfindungsgemäß bevorzugten ionischen Flüssigkeiten vorzugsweise Anionen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenid, Sulfat, Acetat, Trifluoracetat, Halogenaluminat, Halogenborat, Halogenantimonat, Nitrat, Kupferhalogenid, Zinnhalogenid, Aluminiumalkylhalogenid, Alkylsulfid, Carboxylat oder Trialkylborat.

Besonders bevorzugte Anionen sind Anionen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- 5 a. Cl^-
- b. AlCl_4^-
- c. Al_2Cl_7^-
- d. $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$
- e. BCl_4^-
- 10 f. BF_4^-
- g. PF_6^-
- h. SbF_6^-
- i. NO_3^-
- j. HSO_4^-
- 15 k. CH_3COO^-
- l. CF_3COO^-
- m. CF_3SO_3^-
- n. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$
- o. CuCl_2^-
- 20 p. Cu_2Cl_3^-
- q. Cu_3Cl_4^-
- r. SnCl_3^-
- s. Sn_2Cl_5^-
- t. AlEtCl_3^-
- 25 u. $\text{Al}_2\text{Et}_2\text{Cl}_5^-$
- v. $\text{n-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$
- w. $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$
- x. $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2^-$
- y. $\text{Et}_2(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{B}^-$

30

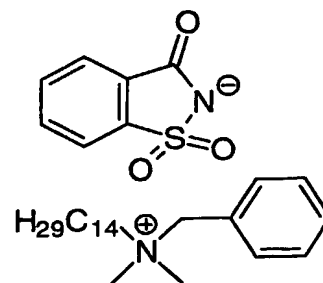
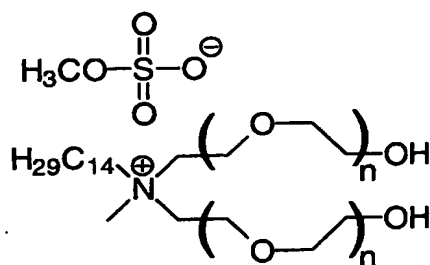
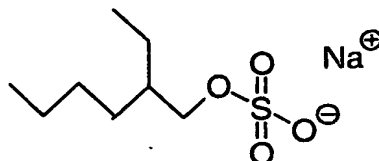
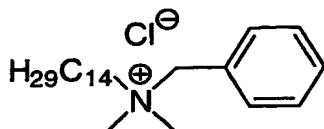
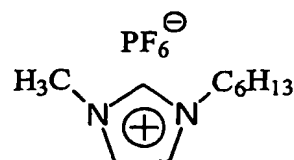
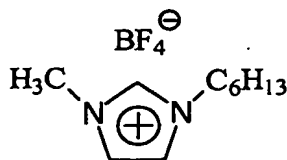
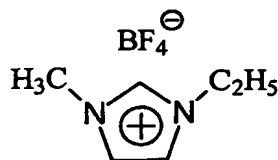
Sämtliche denkbaren Zweierkombinationen eines mit einem Großbuchstaben vorstehend gekennzeichneten Kations und eines mit einem Kleinbuchstaben gekennzeichneten Anions gibt eine erfindungsgemäße Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, in denen ionische Flüssigkeiten eingesetzt werden, wieder.

- 5 Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind diejenigen Verfahren, in denen ionische Flüssigkeiten eingesetzt werden, die folgende Kombinationen von Ionen umfassen:

10 Aa, Ab, Ac, Ad, Ae, Af, Ag, Ah, Ai, Aj, Ak, Al, Am, An, Ao, Ap, Aq, Ar, As, At, Au, Av, Aw, Ax, Ay, Ba, Bb, Bc, Bd, Be, Bf, Bg, Bh, Bi, Bj, Bk, Bl, Bm, Bn, Bo, Bp, Bq, Br, Bs, Bt, Bu, Bv, Bw, Bx, By, Ca, Cb, Cc, Cd, Ce, Cf, Cg, Ch, Ci, Cj, Ck, Cl, Cm, Cn, Co, Cp, Cq, Cr, Cs, Ct, Cu, Cv, Cw, Cx, Cy, Da, Db, Dc, Dd, De, Df, Dg, Dh, Di, Dj, Dk, Dl, Dm, Dn, Do, Dp, Dq, Dr, Ds, Dt, Du, Dv, Dw, Dx, Dy.

15

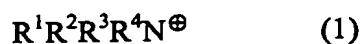
Unter diesen ionischen Flüssigkeiten sind diejenigen besonders bevorzugt, deren Strukturen nachfolgend dargestellt sind:



Die vorstehend beschriebenen ionischen Flüssigkeiten können allein oder als Mischung aus mindestens zwei verschiedenen ionischen Flüssigkeiten im erfindungsgemäßen Verfahren als Zusatzstoff eingesetzt werden. Weitere erfindungsgemäß bevorzugte ionische Flüssigkeiten sowie Verfahren zu deren Herstellung sind in *Angewandte Chemie*, 2000, 112, S. 3926-3945 beschrieben. Die Offenbarung dieses Aufsatzes wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt als Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung.

10

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzten ionischen Flüssigkeiten bestehen aus mindestens einem Kation der allgemeinen Formeln:



15



in denen

- 5 R^1, R^2, R^3, R^4 gleich oder unterschiedlich sind und Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen durch ein oder mehrere Heteroatome (Sauerstoff, NH, NR' mit R' gleich einem gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden C₁- bis C₃₀-Alkylrest, insbesondere CH₃) unterbrochenen linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen durch ein oder mehrere Funktionalitäten, ausgewählt aus der Gruppe -O-C(O)-, -(O)C-O-, -NH-C(O)-, -(O)C-NH-, -(CH₃)N-C(O)-, -(O)C-N(CH₃)-, -S(O₂)-O-, -O-S(O₂)-, -S(O₂)-NH-, -NH-S(O₂)-, -S(O₂)-N(CH₃)-, -N(CH₃)-S(O₂)-, unterbrochenen linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen endständig OH, OR', NH₂, N(H)R', N(R')₂ (mit R' gleich einem gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden C₁- bis C₃₀-Alkylrest) funktionalisierten linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder einen blockweise oder statistisch aufgebauten Polyether gemäß -(R⁵-O)_n-R⁶ be-
 10
 15
 20
 25
 30

wobei

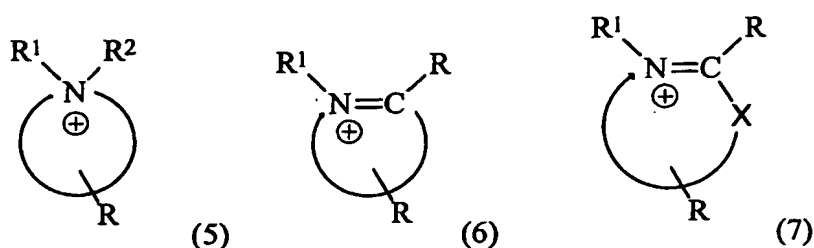
R^5 ein 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltender linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest,

n 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 60, ist und

5 R^6 Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen
10 Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet oder ein Rest $-C(O)-R^7$ mit

R^7 gleich einem linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einem gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis
15 40 Kohlenstoffatomen, einem Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen.
20

Als Kationen kommen ferner Ionen in Betracht, die sich von gesättigten oder ungesättigten cyclischen Verbindungen sowie von aromatischen Verbindungen mit jeweils mindestens einem dreibindigen Stickstoffatom in einem 4- bis 10-, vorzugsweise 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring ableiten, der gegebenenfalls
25 substituiert sein kann. Solche Kationen lassen sich vereinfacht (d. h. ohne Angabe von genauer Lage und Zahl der Doppelbindungen im Molekül) durch die nachstehenden allgemeinen Formeln (5), (6) und (7) beschreiben, wobei die heterocyclischen Ringe gegebenenfalls auch mehrere Heteroatome enthalten können.



R^1 und R^2 besitzen dabei die vorgenannte Bedeutung,

- 5 R ist ein Wasserstoff, ein linearer oder verzweigter gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen oder ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen und
- 10 X ist ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder ein substituiertes Stickstoffatom ($X = O, S, NR'$).

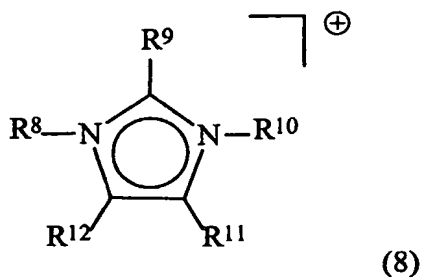
15 Beispiele für cyclische Stickstoffverbindungen der vorgenannten Art sind Pyrrolidin, Dihydropyrrol, Pyrrol, Imidazolin, Oxazolonin, Oxazol, Thiazolin, Thiazol, Isoxazol, Isothiazol, Indol, Carbazol, Piperidin, Pyridin, die isomeren Picoline und Lutidine, Chinolin und iso-Chinolin. Die cyclischen Stickstoffverbindungen der allgemeinen Formeln (5), (6) und (7) können unsubstituiert ($R = H$), einfach oder auch mehrfach durch den Rest R substituiert sein, wobei bei einer Mehrfach-

20 substitution durch R die einzelnen Reste R unterschiedlich sein können.

Als Kationen kommen weiterhin Ionen in Betracht, die sich von gesättigten acyclischen, gesättigten oder ungesättigten cyclischen Verbindungen sowie von aromatischen Verbindungen mit jeweils mehr als einem dreibindigen Stickstoffatom

in einem 4- bis 10-, vorzugsweise 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Ring ableiten. Diese Verbindungen können sowohl an den Kohlenstoffatomen als auch an den Stickstoffatomen substituiert sein. Sie können ferner durch, gegebenenfalls substituierte, Benzolringe und/oder Cyclohexanringe unter Ausbildung mehrkerniger Strukturen aneliert sein. Beispiele für solche Verbindungen sind Pyrazol, 3,5-dimethylpyrazol, Imidazol, Benzimidazol, N-Methylimidazol, Dihydropyrazol, Pyrazolidin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, 2,3-, 2,5- und 2,6-Dimethylpyrazin, Cimolin, Phthalazin, Chinazolin, Phenazin and Piperazin. Insbesondere vom Imidazol und seinen Alkyl- und Phenylderivaten abgeleitete Kationen der allgemeinen Formel (8) haben sich als Bestandteil ionischer Flüssigkeit bewährt.

Als Kationen kommen ferner Ionen in Betracht, welche zwei Stickstoffatome enthalten und durch die allgemeine Formel (8) wiedergegeben sind



in denen

$R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ gleich oder unterschiedlich sind und Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoff-

atomen, einen Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen
 durch ein oder mehrere Heteroatome (Sauerstoff, NH, NR' mit R'
 gleich einem gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden C₁- bis
 C₃₀-Alkylrest,) unterbrochenen linearen oder verzweigten gegebenen-
 falls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoff-
 rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einen durch ein oder mehrere
 Funktionalitäten, ausgewählt aus der Gruppe -O-C(O)-, -(O)C-O-, -
 NH-C(O)-, -(O)C-NH-, -(CH₃)N-C(O)-, -(O)C-N(CH₃)-, -S(O₂)-O-, -
 O-S(O₂)-, -S(O₂)-NH-, -NH-S(O₂)-, -S(O₂)-N(CH₃)-, -N(CH₃)-S(O₂)-,
 unterbrochenen linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbin-
 dungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30
 Kohlenstoffatomen, einen endständig OH, OR', NH₂, N(H)R', N(R')₂
 mit R' gleich einem gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden
 C₁- bis C₃₀-Alkylrest, funktionalisierten linearen oder verzweigten ge-
 gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen oder cyclo-
 aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen
 oder einen blockweise oder statistisch aufgebauten Polyether aufge-
 baut aus -(R⁵-O)_n-R⁶ bedeuten,

wobei

R⁵ ein 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltender Kohlenwas-
 serstoffrest,

n 1 bis 100 ist und

R⁶ Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten gegebenenfalls
 Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasser-
 stoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen einen cycloaliphati-
 schen gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden Kohlen-
 wasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, einen aromati-
 schen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen,
 einen Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet
 oder ein Rest -C(O)-R⁷ mit

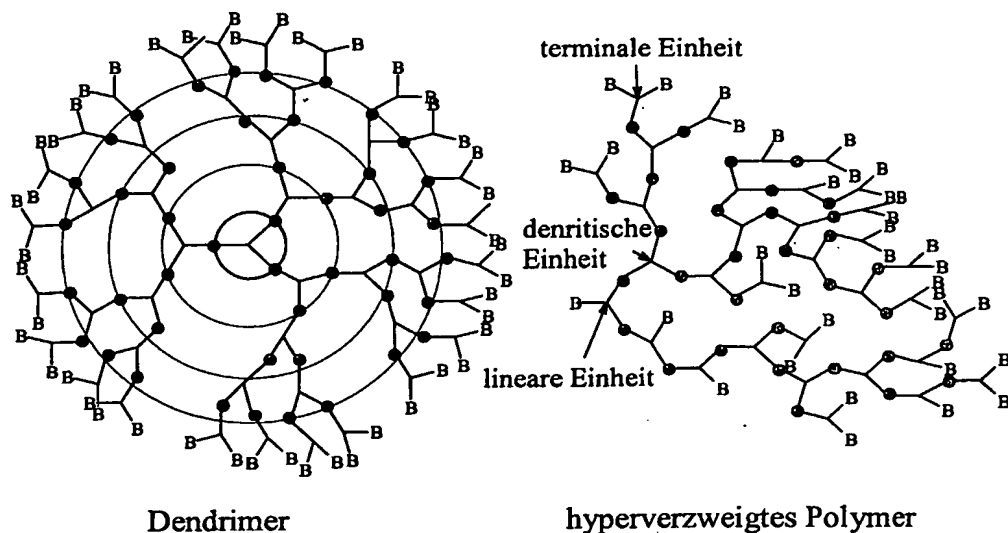
5 R⁷ gleich einem linearen oder verzweigten gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, einem gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltenden cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, einem Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen ist.

10 Die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten ionischen Flüssigkeiten bestehen aus mindestens einem der vorgenannten Kationen kombiniert mit jeweils einem Anion. Bevorzugte Anionen werden ausgewählt aus der Gruppe – ohne Anspruch auf Vollständigkeit – der Halogenide, Bis(perfluoralkylsulfonyl)amide, Alkyl- und Aryltosylate, Perfluoralkyltosylate, Nitrate, Sulfate, Hydrogensulfate, Alkyl- und Arylsulfate, Polyethersulfate und –sulfonate, Perfluoralkylsulfate, Sulfonate, Alkyl- und Arylsulfonate, perfluorierte Alkyl- und Arylsulfonate, Alkyl- und Arylcarboxylate, Perfluoralkylcarboxylate, Perchlorate, Tetrachloroaluminate, Saccharinate. Weiterhin sind Dicyanamid, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Polyether-phosphate und Phosphat bevorzugte Anionen.

20 Es ist des Weiteren bevorzugt, dass die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten ionischen Flüssigkeiten vorzugsweise eine Viskosität gemäß DIN 53 019 bei 20 °C in einem Bereich von 1 bis 10.000 mPa×sec, vorzugsweise von 2 bis 5.000 mPa×sec, besonders bevorzugt in einem Bereich von 5 bis 1.000 mPa×sec und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 10 bis 500 mPa×sec aufweisen. Darüber hinaus ist es bevorzugt, dass die ionischen Flüssigkeiten bei einer Temperatur von 20°C flüssig sind und eine Viskosität von weniger als 1.000 mPa×sec, besonders bevorzugt von weniger als 500 mPa×sec und darüber hinaus bevorzugt von weniger als 100 mPa×sec aufweisen.

30 ii. Hochverzweigte Polymere

- Unter dem Begriff „hyper- bzw. hochverzweigte Polymere“ wird eine Klasse innovativer Materialien verstanden, die durch eine ggf. unregelmäßig geformte globuläre Molekülstruktur und durch eine große Anzahl an funktionellen Gruppen im Molekül charakterisiert sind. Die hochgradig verzweigte Molekülgestalt führt zu einer besonderen Kombination von Eigenschaften, wie beispielsweise niedrige Schmelz- bzw. Lösungsviskosität sowie ein ausgezeichnetes Lösungsverhalten gegenüber zahlreichen Lösungsmitteln.
- Die hochverzweigten, globulären Polymere werden in der Fachliteratur auch als „*dendritische Polymere*“ bezeichnet. Diese dendritischen Polymere lassen sich in zwei unterschiedliche Kategorien einteilen, die „*Dendrimere*“ sowie die „*hyperverzweigten Polymere*“. Dendrimere sind höchst regelmäßige, dreidimensionale, monodisperse Polymere mit einer baumartigen, globulären Struktur. Dabei ist die Struktur durch drei unterscheidbare Areale charakterisiert: einem polyfunktionellen zentralen Kern, der das Symmetriezentrum darstellt, verschiedene wohldefinierte radial-symmetrische Schichten einer Wiederholungseinheit und die Endgruppen. Die hypervverzweigten Polymere sind im Gegensatz zu den Dendrimern polydispers und hinsichtlich ihrer Verzweigung und Struktur unregelmäßig. Jeweils ein Beispiel für ein Dendrimer und ein hochverzweigtes Polymer, aufgebaut aus Wiederholungseinheiten, welche jeweils drei Bindungsmöglichkeiten aufweisen, ist in den nachfolgenden Strukturen gezeigt:



Über die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Synthese der Dendrimere und hypervetweigten Polymere sei auf *Chem. Eng. Technol.* 2002, 25, S. 237-253 verwiesen, die hiermit als Referenz eingeführt wird und als Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung gilt. Die in dieser Druckschrift beschriebenen hochvetweigten Polymere sind auch im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugte hochvetweigte Polymere.

10

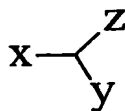
Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren hypervetweigte Polymere als hochvetweigte Polymere eingesetzt. In diesem Zusammenhang ist es bevorzugt, dass die hypervetweigten Polymere mindestens 3 Wiederholungseinheiten pro Molekül, vorzugsweise mindestens 10 Wiederholungseinheiten pro Molekül, ferner bevorzugt mindestens 100 Wiederholungseinheiten pro Molekül, zudem bevorzugt mindestens 200 Wiederholungseinheiten und darüber hinaus bevorzugt mindestens 400 Wiederholungseinheiten aufweist, die jeweils mindestens drei, bevorzugt mindestens vier Bindungsmöglichkeiten aufweisen, wobei mindestens 3 dieser Wiederholungseinheiten, besonders bevorzugt mindestens 10 und darüber hinaus bevorzugt mindestens 20 jeweils über mindestens drei, bevorzugt über mindestens vier Bindungsmöglichkeiten mit mindestens drei, bevorzugt mindestens vier weiteren Wiederholungseinheiten verknüpft sind. Verschiedent-

20

lich weisen die hyperverzweigten Polymere maximal 10000, vorzugsweise maximal 5000 und besonders bevorzugt maximal 2500 Wiederholungseinheiten auf.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform weist das hochverzweigte Polymer mindestens drei Wiederholungseinheiten auf, welche jeweils mindestens drei mögliche Bindungsmöglichkeiten aufweisen, wobei mindestens drei dieser Wiederholungseinheiten mindestens zwei mögliche Bindungsmöglichkeiten aufweisen.

10 Dabei wird unter dem Begriff „Wiederholungseinheit“ vorzugsweise eine stets wiederkehrende Struktur innerhalb des hyperverzweigten Moleküls verstanden. Unter dem Begriff „Bindungsmöglichkeit“ wird vorzugsweise diejenige funktionelle Struktur innerhalb einer Wiederholungseinheit verstanden, mit der eine Verknüpfung zu einer anderen Wiederholungseinheit möglich ist. Bezogen auf die vorstehend dargestellten Beispiele eines Dendrimers bzw. hyperverzweigten Polymers ist die Wiederholungseinheit eine Struktur mit jeweils drei Bindungsmöglichkeiten (X,Y,Z):



20 Die Verknüpfung der einzelnen Bindungseinheiten miteinander kann durch Kondensationspolymerisation, durch radikalische Polymerisation, durch anionische Polymerisation, durch kationische Polymerisation, durch Gruppentransferpolymerisation, durch koordinative Polymerisation oder durch Ringöffnungspolymerisation erfolgen.

25 Besonders bevorzugte hyperverzweigte Polymere sind Polymere, bei denen die Bindungseinheiten zwei Bindungsmöglichkeiten aufweisen. In diesem Zusammenhang bevorzugte hyperverzweigte Polymere sind Polyglycerine, Polyester und Polyesteramide. Unter diesen Polymeren besonders bevorzugt sind die bereits kommerziell unter der Marke Boltorn® bei der Firma Perstorp AB erhältlichen,

hyperverzweigten Polyester sowie die unter der Marke Hybrane® bei der Firma DSM BV, Niederlande erhältlichen, hyperverzweigten Polyesteramide. Ein anderes Beispiel für ein hyperverzweigtes Polymer ist ein Polyglycerin Polymer mit der Typenbezeichnung PG-2, PG-5 und PG-8 der Firma Hyperpolymers GmbH.
5 Zudem sind Polyethyleneimine mit der Typenbezeichnung PEI-5 sowie BEI-25 der Firma Hyperpolymers GmbH zu nennen.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die im erfindungsgemäßen Verfahren als Zusatzstoffe eingesetzten hyperverzweigten Polymere neben den eingangs genannten
10 Schmelzpunkten und Dampfdrücken mindestens eine, vorzugsweise alle, der folgenden Eigenschaften aufweisen:

- (α1) ein Verhältnis M_w/M_n , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie nach MALDI-TOF (DIN 55 672), in einem Bereich von 1 bis 20, besonders
15 bevorzugt in einem Bereich von 1,1 bis 10 und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 1,2 bis 5 aufweisen, wobei M_w das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes und M_n das Zahlenmittel des Molekulargewichtes ist;
- (α2) ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes M_w , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie nach MALDI-TOF (DIN 55 672), in einem Be-
20 reich von 100 bis 100.000 g/mol, besonders bevorzugt in einem Bereich von 500 bis 10.000 g/mol und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 1.000 bis 5.000 g/mol;
- (α3) eine Viskosität gemäß DIN 53 019 bei 20 °C in einem Bereich von 1 bis 10.000 mPa×sec, vorzugsweise von 2 bis 5.000 mPa×sec, besonders bevor-
25 zugt in einem Bereich von 5 bis 1.000 mPa×sec und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 10 bis 500 mPa×sec;
- (α4) das hyperverzweigte Polymer oder deren Mischung ist bis zu einer Temperatur von 100°C, besonders bevorzugt bis zu einer Temperatur von 150°C, darüber hinaus bevorzugt bis zu einer Temperatur von bis zu 200°C
30 und weiterhin bevorzugt bis zu einer Temperatur von 300°C stabil, wobei unter dem Begriff „stabil“ verstanden wird, dass bis zu der jeweiligen Tem-

peratur keine Zersetzung des Polymers beispielsweise durch Bildung gasförmiger Spaltprodukte, insbesondere Kohlendioxid oder Wasser, bis zu einer Grenze von unter 1 ppm, vorzugsweise von unter 0,1ppm und besonders bevorzugt 0,01ppm gaschromatographisch nachweisbar ist.

5

Bevorzugte Ausführungsformen der hyperverzweigten Polymer ergeben sich aus den einzelnen Eigenschaften und von Kombinationen aus mindestens zwei dieser Eigenschaften. Besonders bevorzugte hyperverzweigte Polymere sind Polymere, durch die folgenden Eigenschaften bzw. Kombinationen von Eigenschaften gekennzeichnet sind: $\alpha 1$, $\alpha 2$, $\alpha 3$, $\alpha 4$, $\alpha 1\alpha 2$, $\alpha 1\alpha 3$, $\alpha 1\alpha 4$, $\alpha 2\alpha 3$, $\alpha 2\alpha 4$, $\alpha 3\alpha 4$, $\alpha 1\alpha 2\alpha 3$, $\alpha 1\alpha 2\alpha 4$, $\alpha 1\alpha 3\alpha 4$, $\alpha 2\alpha 3\alpha 4$, $\alpha 1\alpha 2\alpha 3\alpha 4$.

10

iii. Mischungen aus ionischer Flüssigkeit und hochverzweigten Polymeren

15 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Zusatzstoff eine reine ionische Flüssigkeit oder ein reines hochverzweigtes Polymer eingesetzt. Gemäß einer anderen Ausführungsform ist es bevorzugt, eine Mischung aus mindestens zwei verschiedenen ionischen Flüssigkeiten oder aus mindestens zwei verschiedenen hochverzweigten Polymeren einzusetzen. Auch
20 können Mischungen aus einer ionischen Flüssigkeit und einem hochverzweigten Polymer als Zusatzstoff eingesetzt werden.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zusatzstoffe, insbesondere die ionischen Flüssigkeiten, sind vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass sie,
25 wenn sie mit einem zwei-Komponenten-System beinhaltend 60 Gew.-% Wasser und 40 Gew.-% Acrylsäure in Kontakt gebracht werden, den Trennfaktor bei einem Druck von 1 bar und bei einer Temperatur von 95°C gegenüber dem reinen zwei-Komponenten-System aus Wasser und Acrylsäure um einen Wert von mindestens 29%, vorzugsweise um mindestens 100% und darüber hinaus bevorzugt
30 um mindestens 200% erhöhen, wobei die Erhöhung des Trennfaktors wie folgt definiert ist:

Erhöhung des Trennfaktors [%] = $100 \times [\text{Trennfaktor mit Zusatzstoff} - \text{Trennfaktor ohne Zusatzstoff}] / \text{Trennfaktor ohne Zusatzstoff}$

- 5 Die Bestimmung des Trennfaktors erfolgt dabei durch Kombinierte Headspace/Gaschromatographie- und WLC-Analyse gemäß den in *Verfahrenstechnik* 1974, 8, Seiten 343-347 beschriebenen Verfahren. Der Trennfaktor ist in *Distillation Design*, Henry Z. Kister, 1992, Seiten 3ff definiert.
- 10 Weiterhin sind die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zusatzstoffe, insbesondere die ionischen Flüssigkeiten oder die hochverzweigten Polymere, vorzugsweise dadurch charakterisiert, dass diese mit mindestens einer Komponente der Zusammensetzung Z in ausreichender Weise unter Ausbildung einer Lösung mischbar sind. Dabei ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn bei einer
- 15 Temperatur von 20°C und einem Druck von 1013 mbar mindestens 0,2 g, besonders bevorzugt mindestens 0,4 g und darüber hinaus bevorzugt mindestens 0,6 g des Zusatzstoffes, vorzugsweise der ionischen Flüssigkeit oder des hochverzweigten Polymers, mit einem Gramm der Zusammensetzung Z mischbar sind, ohne dass eine Phasentrennung zwischen des Zusatzstoffes, vorzugsweise der ionischen
- 20 Flüssigkeit oder des hochverzweigten Polymers, und der (Meth)acrylsäurehaltigen Zusammensetzung erfolgt.

- Im allgemeinen weisen die Zusammensetzungen Z neben einem Monomer mindestens eine Verunreinigung auf. In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform
- 25 ist es bevorzugt, dass der in dem erfindungsgemäßen Verfahren mit der Zusammensetzung Z in Kontakt gebrachte Zusatzstoff eine „Affinität“ zu dem Monomer zeigt, die größer als die Affinität zu mindestens einer Verunreinigung ist. Unter „Affinität“ wird eine ionische Wechselwirkung, eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder eine Van der Waals-Wechselwirkung verstanden, wobei in
- 30 Folge einer hohen Affinität „System“ beinhaltend den Zusatzstoff und das Monomer oder die mindestens eine Verunreinigung entstehen können, die beispiels-

- weise als Aggregate oder Komplexe aus einem Zusatzstoff und das Monomer oder die mindestens eine Verunreinigung bestehen. In dieser Ausführungsform bilden der Zusatzstoff mit dem Monomer ein System SM; dass aus der Zusammensetzung Z und damit von der mindestens einen Verunreinigung abgetrennt und ggf. anschließend in das Monomer und den Zusatzstoff getrennt werden kann, wobei es bevorzugt ist, den Zusatzstoff wieder in die Zusammensetzung Z unmittelbar oder mittelbar, beispielsweise über einen weiteren Reinigungsschritt, dem der Zusatzstoff unterzogen werden kann, zurückzuführen.
- 10 In einer anderen erfindungsgemäßen Ausführungsform ist es bevorzugt, dass der in dem erfindungsgemäßen Verfahren mit der Zusammensetzung Z in Kontakt gebrachte Zusatzstoff eine Affinität zu mindestens einer Verunreinigung zeigt, die größer als die Affinität zu dem Monomer ist. In dieser Ausführungsform bilden der Zusatzstoff mit der mindestens einen Verunreinigung oder einem Gemisch aus
- 15 zwei oder mehr Verunreinigungen ein System SV, dass aus der Zusammensetzung Z und damit von dem Monomer abgetrennt und ggf. anschließend in die der mindestens einen Verunreinigung oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Verunreinigungen einerseits und den Zusatzstoff andererseits getrennt werden kann, wobei es bevorzugt ist, den Zusatzstoff wieder in die Zusammensetzung Z unmittelbar
- 20 oder mittelbar, beispielsweise über einen weiteren Reinigungsschritt, dem der Zusatzstoff unterzogen werden kann, zurückzuführen.

- In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in einer Verfahrensform die Trennphase in einem Extraktionsverfahren eingesetzt.
- 25 Hierbei bildet sich im Zuge des Extraktionsverfahrens aus der Trennphase ein E-Mehrphasensystem. Dabei ist es bevorzugt, dass sich das Monomer in einer Phase des E-Mehrphasensystems stärker anreichert als in der oder den anderen Phasen des E-Mehrphasensystems. Unter dem Begriff „Extraktion“ wird erfindungsgemäß auch Adsorption und Absorption verstanden. In diesem Zusammenhang ist
- 30 die Gaswäsche, die Aufnahme von Flüssigkeiten durch Feststoffe und der gleichen zu nennen.

Gemäß einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in einer Verfahrensform die Trennphase in einem Destillationsverfahren eingesetzt. Hierbei bildet sich im Zuge des Destillationsverfahrens aus der Trennphase
5 ein D-Mehrphasensystem. Dabei ist es bevorzugt, dass sich das Monomer in einer Phase des D-Mehrphasensystems stärker anreichert als in der oder den anderen Phasen des D-Mehrphasensystems.

Nach einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in
10 einer Verfahrensform die Trennphase in einem Kristallisationsverfahren eingesetzt. Hierbei bildet sich im Zuge des Kristallisationsverfahrens aus der Trennphase ein K-Mehrphasensystem, das wenigstens eine feste Kristallphase aufweist. Dabei ist es bevorzugt, dass sich das Monomer in einer Phase des K-Mehrphasensystems, vorzugsweise der Kristallphase, stärker anreichert als in der
15 oder den anderen Phasen des K-Mehrphasensystems.

Gemäß einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bildet sich die Trennphase in einem mit einer Membran arbeitenden Trennverfahren. Hierbei bildet sich im Zuge des der Membrantrennung aus der Trennphase ein M-Mehrphasensystem. Dabei ist es bevorzugt, dass sich das Monomer in einer Phase
20 des M-Mehrphasensystems stärker anreichert als in der oder den anderen Phasen des M-Mehrphasensystems. Im Zusammenhang mit dem Einsatz einer Membran ist es bevorzugt, dass der Zusatzstoff mindestens teilweise in die Membran eingearbeitet ist. In diesem Zusammenhang wird auf den Artikel von Luis C. Branco
25 *Angewandte Chemie* 2002, 114, Nr. 15, Seiten 2895ff verwiesen.

Als Extraktions-, Destillations- oder Kristallisationsverfahren kommen alle dem Fachmann bekannten und geeignet erscheinenden Verfahren in Betracht. Im Zusammenhang mit der Kristallisation sind Schicht- oder Suspensionskristallisation
30 bevorzugt, wobei Suspensionskristallisation besonders bevorzugt ist. In diesem

Zusammenhang wird auf WO 02/055469 A1 verwiesen, deren Offenbarung hiermit einen Teil dieser Anmeldung bildet.

Die in den vorstehenden Ausführungsformen beschriebene Varianten und Verfahrensformen des erfindungsgemäßen Verfahrens können alleine oder in Kombination eingesetzt werden. Hierbei ist die serielle Aufeinanderfolge mindestens zwei gleiche Systeme bildender Varianten besonders bevorzugt. Weiterhin können Verfahrensformen in verschiedenen Varianten erfolgen.

Als Zusammensetzung Z wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise eine Zusammensetzung eingesetzt, die im Verlaufe der Synthese von (Meth)Acrylsäure durch Oxidation von Propylen oder Isobutylen in der Gasphase erhalten wird. In diesem Zusammenhang sind folgende Zusammensetzungen als (meth)acrylsäure-haltige Zusammensetzung ZA, mit welcher der eingangs beschriebene Zusatzstoff in Kontakt gebracht wird, bevorzugt:

(β1) diejenige gasförmige Zusammensetzung ZA1, die durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propylen oder Isobutylen mit Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren bei Temperaturen vorzugsweise zwischen 40 und 400°C, im Falle der Oxidation von Propylen vorzugsweise zweistufig über Acrolein als Zwischenstufe, als Reaktionsgemisch erhalten wird;

(β2) diejenige Zusammensetzung ZA2, die als (meth)acrylsäure-haltiges, hochsiedendes Lösungsmittelgemisch erhalten wird, wenn das nach der heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propylen oder Isobutylen mit Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren bei Temperaturen vorzugsweise zwischen 40 und 400°C erhaltene gasförmige Reaktionsgemisch durch Gegenstromabsorption mit einem Gemisch aus hochsiedenden Lösungsmitteln absorbiert wird;

- (β3) diejenige Zusammensetzung ZA3, die als wässrige (Meth)Acrylsäure-Lösung erhalten wird, wenn das nach der heterogen katalysierte Gasphasen-oxidation von Propylen oder Isobutylen mit Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren bei Temperaturen vorzugsweise zwischen 40 und 400°C erhaltene gasförmige Reaktionsgemisch vorzugsweise in einem Direktkondensator kondensiert wird;
- (β4) diejenige Zusammensetzung ZA4, die als (meth)acrylsäure-haltiges Lösungsmittel bei der homogen katalysierten Flüssigphasenoxidation von Propylen oder Isobutylen mit Sauerstoff an in einem Lösungsmittel, vorzugsweise in Wasser gelösten oder dispergierten Katalysatoren bei Temperaturen vorzugsweise zwischen 40 und 500°C und bei Drücken zwischen 1 und 200 bar erhalten wird;
- (β5) diejenige Zusammensetzung ZA5, die als hinsichtlich der (Meth)Acrylsäure angereicherte oder abgereicherte, vorzugsweise angereicherte (Meth)acrylsäure-haltige Phase erhalten wird, wenn das (Meth)acrylsäure-haltige, hochsiedende Lösungsmittelgemisch gemäß (β2), die wässrige (Meth)Acrylsäure-Lösung gemäß (β3) oder das (Meth)acrylsäure-haltige Lösungsmittel gemäß (β4) in einem weiteren Verfahrensschritt ein durch Energie-eintragendes Trennverfahren, vorzugsweise durch Destillation oder Rektifikation, aufgearbeitet wird;
- (β6) diejenige Zusammensetzung ZA6, die als hinsichtlich der (Meth)Acrylsäure angereicherte oder abgereicherte, vorzugsweise angereicherte (Meth)acrylsäure-haltige Phase erhalten wird, wenn das (Meth)acrylsäure-haltige, hochsiedende Lösungsmittelgemisch gemäß (β2), die wässrige (Meth)Acrylsäure-Lösung gemäß (β3) oder das (Meth)acrylsäure-haltige Lösungsmittel gemäß (β4) in einem weiteren Verfahrensschritt durch ein Energie- nichteintragendes Trennverfahren, vorzugsweise durch Extraktion oder Kristallisation, aufgearbeitet wird;

(β7) diejenige Zusammensetzung ZA7, die als hinsichtlich der (Meth)Acrylsäure aufkonzentrierte (meth)acrylsäure-haltige Zusammensetzung erhalten wird, wenn das (meth)acrylsäure-haltige, hochsiedende Lösungsmittelgemisch gemäß (β2), die wässrige (Meth)Acrylsäure-Lösung gemäß (β3) oder das (meth)acrylsäure-haltige Lösungsmittel gemäß (β4) in weiteren Verfahrensschritt durch eine Kombination von einem Energie-eintragenden und Energie-nichteintragenden Trennverfahren, vorzugsweise durch eine Kombination von Destillation und Kristallisation, aufgearbeitet wird.

10

Hier stehende Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens können ebenfalls bei der Aufarbeitung von in Kolonnensämpfen und anderen Sämpfen anfallenden Zusammensetzungen Z eingesetzt werden.

15 Unter „Energie-eintragend“ wird erfindungsgemäß das Eintragen von thermischer Energie nicht jedoch das Eintragen von mechanischer Energie wie Rühren verstanden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur 20 Abtrennung von Acrylsäure aus Acrylsäure-haltigen Zusammensetzungen Z handelt es sich um eine acrylsäure-haltige Zusammensetzung ZAA ausgewählt aus den jeweils in Varianten (β1), (β2), (β3), (β4), (β5), (β6) oder (β7) definierten Zusammensetzungen ZA1 bis ZA7. In diesem Falle basiert die Acrylsäure-haltige Zusammensetzung ZAA vorzugsweise als ZAA-Komponenten auf

25 (γ1) 5 bis 99,994 Gew.%, besonders bevorzugt 10 bis 99,4 Gew.% und darüber hinaus bevorzugt 50 bis 97 Gew.% monomerer Acrylsäure, und als Verunreinigung

(γ2) mindestens 0,001 Gew.%, besonders bevorzugt mindestens 0,1 Gew.% und darüber hinaus bevorzugt mindestens 0,5 Gew.% mindestens eines Acrylsäure-Oligomeren, vorzugsweise Acrylsäure-Dimere und Acrylsäure-Trimere, 30

- (γ3) mindestens 0,001 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,1 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-% Essigsäure,
- (γ4) mindestens 0,001 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,1 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-% Propionsäure,
- 5 (γ5) mindestens 0,001 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,1 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-% mindestens eines Aldehyds,
- (γ6) mindestens 0,001 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,1 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-% Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid,
- 10 (γ7) mindestens 0,001 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,1 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-% mindestens eines Nebenprodukts, das vorzugsweise von den Komponenten (γ1) bis (γ6) verschieden ist und entweder bei der Gasphasenoxidation von Propylen und/oder der anschließenden Aufarbeitung des gasförmigen Reaktionsgemisches anfällt oder aber als weitere Komponenten, beispielsweise als Katalysatoren, zugesetzt wird, sowie
- 15 (γ8) einer restliche Menge eines Fluids, vorzugsweise Wasser oder hochsiedende Lösungsmittel, insbesondere Diphenylether oder Diphenyl, oder Mischungen aus mindestens zwei davon,
- 20 wobei die Summe der Komponenten (γ1) bis (γ8) 100 Gew.-% beträgt.

Weiterhin ist es in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass mindestens eine, bevorzugt zwei und besonders bevorzugt alle der ZAA-Komponenten außer

25 γ1 nach dem Abtrennen der Acrylsäure in dem erfindungsgemäßen Verfahren im Vergleich zu der Zusammensetzung ZAA um mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 1 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-% gegenüber dem Gehalt der jeweiligen ZAA-Komponente angereichert sind.

30 Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, dass die Zusammensetzung Z Monomer in einer Menge in einem Bereich von 5 bis 99,999 Gew.-%, besonders be-

vorzugt in einer Menge in einem Bereich von 20 bis 99Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 40 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung Z, beinhaltet. Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Zusammensetzung Z mindestens 0,001 bis 90 Gew.-% vorzugsweise 1 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 70 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung Z, beinhaltet.

Das in Kontakt bringen der Zusammensetzung Z mit dem Zusatzstoff erfolgt, wenn es sich bei der Zusammensetzung Z unter den Temperatur- und Druckbedingungen während des in Kontakt bringens um ein Fluid handelt, durch einfaches Vermischen der beiden Komponenten, vorzugsweise durch Vermischen mittels einer geeigneten Rührvorrichtung, vorzugsweise einem statischen Mischer oder im Gegenstrom oder beides. Wenn es sich bei der Zusammensetzung Z unter den Temperatur- und Druckbedingungen während des in Kontakt bringens um einen Feststoff handelt, so wird dieser entweder durch Erhöhung der Temperatur bis zum Schmelzpunkt in eine Flüssigkeit überführt und dann mit dem Zusatzstoff vermischt oder aber der Feststoff wird in festem Zustand mit dem vorzugsweise unter den Temperatur- und Druckbedingungen während des in Kontakt bringens flüssigen Zusatzstoff in Kontakt gebracht.

Die Temperatur des Zusatzstoffes und der Zusammensetzung Z liegt im Fall der Extraktion während des in Kontakt bringens vorzugsweise in einem Bereich von -20 bis 200°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0 bis 150°C sowie darüber hinaus bevorzugt im Bereich von 10 bis 100°C. Der Druck liegt während des in Kontakt bringens vorzugsweise in einem Bereich von 0,001 bis 100 bar, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,01 bis 50 bar sowie darüber hinaus bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 10 bar.

Die Temperatur des Zusatzstoffes und der Zusammensetzung Z liegt im Fall der Destillation während des in Kontakt bringens vorzugsweise in einem Bereich von 0 bis 300°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 10 bis 250°C sowie dar-

über hinaus bevorzugt im Bereich von 20 bis 200°C. Der Druck liegt während des in Kontakt bringens vorzugsweise in einem Bereich von 0,0001 bis 100 bar, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,001 bis 10 bar sowie darüber hinaus bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 2 bar.

5

Die Temperatur des Zusatzstoffes und der Zusammensetzung Z liegt im Fall der Kristallisation während des in Kontakt bringens vorzugsweise in einem Bereich von -100 bis 200°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von -50 bis 100°C sowie darüber hinaus bevorzugt im Bereich von -30 bis 100°C. Der Druck liegt
10 während des in Kontakt bringens vorzugsweise in einem Bereich von 0,0001 bis 100 bar, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,001 bis 10 bar sowie darüber hinaus bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 2 bar.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird
15 der Zusatzstoff mit der Zusammensetzung Z vorzugsweise in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 95 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 10 bis 80 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 20 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aus Zusatzstoff und Zusammensetzung Z, mit der Zusammensetzung Z in Kontakt
20 gebracht wird.

Das Abtrennen des Monomeren aus der mit dem Zusatzstoff in Kontakt gebrachten Zusammensetzung Z erfolgt durch die dem Fachmann bekannten Trennverfahren. Dabei sind in das Monomer beispielsweise durch erhitzen Energie-
25 eintragende Trennverfahren, insbesondere die Verdampfung, die Destillation, die Rektifikation oder die Extraktivrektifikation, besonders bevorzugt. Zur Destillation kann jede dem Fachmann bekannte Destillationskolonne eingesetzt werden. Vorzugsweise wird eine Kolonne mit Siebböden, zum Beispiel *Dual-Flow*-Böden oder Querstromsiebböden aus Metall verwendet. Zur Rektifikation und Extraktiv-
30 rektifikation können beispielsweise Füllkörperkolonnen, Bodenkolonnen oder Packungskolonnen eingesetzt werden. Als Bodenkolonnen eignen sich solche mit

Dual-Flow-Böden, Glockenböden oder Ventilböden. Das Rücklaufverhältnis kann zum Beispiel 1 bis 10 betragen.

Bei der Anwendung Energie-eintragender Trennverfahren ist es erfindungsgemäß
5 bevorzugt, dass die Abtrennung der (Meth)Acrylsäure aus der mit dem Zusatz-
stoff in Kontakt gebrachten (Meth)acrylsäure-haltigen Zusammensetzung vor-
zugsweise bei einer Temperatur in einem Bereich von 20 bis 300°C, besonders
bevorzugt in einem Bereich von 30 bis 250°C und darüber hinaus bevorzugt in
10 einem Bereich von 40 bis 200°C und bei einem Druck in einem Bereich von
0,0001 bis 100 bar, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,001 bis 10 bar
und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 2 bar erfolgt.

Neben diesen Energie-eintragenden Trennverfahren kann die Abtrennung des
Monomeren aus der mit dem Zusatzstoff in Kontakt gebrachten Monomer-
15 haltigen Zusammensetzung auch durch Extraktion oder durch statische oder dy-
namische Kristallisationsverfahren erfolgen. Als Kristallerzeuger können hierzu
alle dem Fachmann bekannten und erfindungsgemäß geeigneten eingesetzt wer-
den. Darunter fallen Schicht- und Suspensionskristallerzeuger. Bei den Suspensi-
onskristallerzeugern können vorteilhafterweise Kesselkristallisatoren,
20 Kratzkristallisatoren, Kühlscheibenkristallisatoren, Kristallisierschnecken, Trom-
melkristallisatoren, und dergleichen eingesetzt werden, wobei die Suspensions-
kristallerzeuger bevorzugt mit einer nachgeschalteten Waschkolonne betrieben
werden. In diesem Zusammenhang wird auf die Offenbarung der WO 99/14181
verwiesen, die hiermit als Teil dieser Offenbarung gilt.

25 Für die Extraktion eignen sich besonders Kolonnen ohne Energiezufuhr, wobei
Sprüh-, Füllkörper- oder Siebbodenkolonnen bevorzugt sind. Eine andere, erfin-
dungsgemäß geeignete Gruppe stellen gepulste Kolonnen dar, wobei Sprüh-,
Füllkörper-, Prochazaka-, Karr- oder Siebbodenkolonnen bevorzugt sind. Weiter-
30 hin können Kolonnen mit rotierenden Einbauten eingesetzt werden. In diesem

Zusammenhang sind Scheibel-, Kühni-, RDC-, ARD-Kolonnen, RZ- oder SHE-Extraktoren zu nennen.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können
5 auch Energie-eintragende und -nichteintragende Trennverfahren miteinander
kombiniert werden. So ist denkbar, dass eine Zusammensetzung Z zunächst mit
dem Zusatzstoff in Kontakt gebracht und anschließend durch Destillation das Mo-
nomer abgetrennt wird. Das so abgetrennte Monomer kann dann in einem weite-
ren Verfahrensschritt erneut mit dem Zusatzstoff in Kontakt gebracht werden. Aus
10 der so erhaltenen Zusammensetzung wird schließlich beispielsweise durch Kris-
tallisation in Gegenwart des Zusatzstoffes das Monomer abgetrennt. Die einzelnen
Energie-eintragende und -nichteintragende Trennverfahren können nach Zugabe
des Zusatzstoffes zu dem aufkonzentrierten Monomeren einzeln oder in Kombina-
tion beliebig oft wiederholt werden. Hierfür können beispielsweise Molfilter ein-
15 gesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird
der Zusatzstoff rezykliert. Dadurch ist eine äußerst wirtschaftliche Durchführung
des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich.

20

Nach der Abtrennung des Monomeren aus der mit dem Zusatzstoff in Kontakt
gebrachten Zusammensetzung Z bleibt der Zusatzstoff vorzugsweise zusammen
mit weiteren Nebenprodukten und gegebenenfalls noch nicht abgetrennten Mo-
nomeren in der hinsichtlich des Monomeren abgereicherten Phase zurück. Wenn
25 die Abtrennung des Monomeren durch Energie-eintragende Trennverfahren, bei-
spielsweise durch Destillation erfolgt, so bleibt der Zusatzstoff vorzugsweise zu-
sammen mit weiteren Nebenprodukten und gegebenenfalls noch nicht abgetrenn-
tem Monomeren als Sumpfprodukt zurück. Erfolgt die Abtrennung der
(Meth)Acrylsäure durch Energie-nichteintragenden Trennverfahren wie bei-
30 spielsweise durch Kristallisation, so verbleibt bevorzugt der Zusatzstoff in der
Mutterlauge.

Um den Zusatzstoff im erfindungsgemäßen Verfahren rezyklieren zu können, ist daher eine Aufreinigung des Zusatzstoffes durch Abtrennung der Nebenprodukte und gegebenenfalls noch nicht abgetrennten Monomeren vorteilhaft. Diese Abtrennung kann ebenso wie die vorstehend beschriebene Abtrennung des Monomeren aus der mit dem Zusatzstoff in Kontakt gebrachten Zusammensetzung Z durch Energie-eintragende und -nichteintragende Trennverfahren erfolgen, wobei die Energie-eintragende und -nichteintragende Trennverfahren bevorzugt sind, die bereits vorstehend aufgeführt wurden. Auch eine Kombination von Energie-eintragende und -nichteintragende Trennverfahren, beispielsweise eine zunächst durchgeführte Destillation und ein anschließend erfolgende Kristallisation des Rückstandes der Destillation können zur Aufreinigung des Zusatzstoffes erfolgen. Besonders bevorzugt ist eine Aufreinigung des Zusatzstoffes durch Verdampfen, durch Desorption mit Inertgas, durch Kristallisation, z. B. Schmelzkristallisation, durch Extraktion, z. B. mit überkritischen Medien wie etwa überkritischem Kohlendioxid, durch Elektrolyse oder durch Chromatographie.

Besonders bevorzugt erfolgt die Abtrennung von Nebenprodukten und noch nicht abgetrennter (Meth)Acrylsäure vom Zusatzstoff durch einfache Verdampfung bei einer Temperatur in einem Bereich von 10 bis 300 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur in einem Bereich von 20 bis 250 °C und darüber hinaus bevorzugt bei einer Temperatur in einem Bereich von 30 bis 200 °C und bei einem Druck in einem Bereich von 0,0001 bis 100 bar, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,001 bis 10 bar und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 2 bar.

Die Rezyklierung des Zusatzstoffes nach Abtrennung des Monomeren aus der Zusammensetzung Z erfordert eine Aufkonzentrierung des Zusatzstoffes, da andernfalls eine stetige Anreicherung von Nebenprodukten durch die Zugabe des mit diesen Nebenprodukten verunreinigten Zusatzstoffes resultiert.

Der rezyklierte Zusatzstoff wird vorzugsweise in einer solchen Menge in das erfindungsgemäße Verfahren zurückgeführt, dass der Anteil an rezykliertem Zusatzstoff in einem Bereich von 10 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 30 bis 99,5 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einer Menge in
5 einem Bereich von 60 bis 98 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zusatzstoffes, liegt.

Weiterhin entspricht es einer Ausführungsform, dass in dem erfindungsgemäßen Verfahren mindestens eine, vorzugsweise mindestens 2 und besonders bevorzugt
10 mindestens 3 sowie darüber hinaus bevorzugt mindestens 5 Verunreinigungen abgereichert werden. Zudem ist es bevorzugt, dass die Abreicherung um mindestens 10 %, vorzugsweise mindestens 50 % und besonders bevorzugt mindestens einen Faktor von 10, jeweils bezogen auf die Konzentration der Verunreinigung im Vergleich zum Monomer, erfolgt.

15

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Synthese eines erfindungsgemäß definierten Monomers weist in fluidleitender Verbindung folgende Komponenten auf:

- (δ1) eine Monomersyntheseeinheit (1) aufweisend eine Gasphasenmonomersyntheseeinheit (1a) mit einer auf die Gasphasenmonomersyntheseeinheit (1a)
20 folgende Queneinheit (2), oder
- (δ2) eine Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit (1b),
- (δ3) gegebenenfalls eine auf die Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit (1b) oder auf die Queneinheit (2) folgende erste Reinigungseinheit (3),
- (δ4) eine erste Monomer-Abtrennungseinheit (4), aufweisend als Bestandteile:
 - 25 (δ4_1) eine mit der Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit (1b) oder der Queneinheit (2) oder mit der gegebenenfalls vorliegenden ersten Reinigungseinheit (3) verbundene Führung für eine Monomer-haltige Zusammensetzung Z (5),
 - (δ4_2) eine Zusatzstoffführung (6),
 - 30 (δ4_3) einen die Monomer-haltige Zusammensetzung (5) und die Zusatzstoffführung (6) aufnehmenden Kontaktbereich (7),

($\delta 4_4$) eine von dem Kontaktbereich (7) ausgehende Föhrung (8) für abgetrenntes Monomer.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung weist diese in der Monomer-Abtrenneinrichtung (4) zusätzlich

($\delta 4_5$) ein mit dem Kontaktbereich (7) fluidleitend verbundenes Trennelement (14) auf.

In einer anderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung weist diese in der Monomer-Abtrenneinrichtung (4) zusätzlich ($\delta 4_5$)

($\delta 4_6$) eine weitere mit der ersten Monomer-Abtrennungseinheit (4) verbundene weitere Monomer-Abtrennungseinheit (10) oder weitere Reinigungseinheit (11) oder beides.

Nach einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung umfasst diese als weitere Komponente ($\delta 5$) eine Rezyklisierungseinheit (12) für den Zusatzstoff, welche ihrerseits folgende Komponenten umfasst:

($\delta 5_1$) eine Zuföhrung (13) für eine den Zusatzstoff beinhaltende Zusammensetzung, die fluidleitend mit einem Trennelement (14) verbunden ist,

($\delta 5_2$) eine von dem Trennelement (14) ausgehende Ableitung (15) für den Zusatzstoff, die fluidleitend mit der Zusatzstoffzuföhrung (6) oder dem Kontaktbereich (7) verbunden ist,

($\delta 5_3$) eine von dem Trennelement (14) ausgehende Ableitung (16) für das Monomer, die fluidleitend mit der Föhrung (8) verbunden ist.

Als Kontaktbereich (7) können in der erfindungsgemäßen Vorrichtung Destillationskolonnen, Extraktionsmischer oder Kristallisationseinrichtungen verwendet werden. In dem Kontaktbereich (7) kommt es vorzugsweise zur Bildung der Trennphase, die in diesem oder anschließend in mindestens zwei Trennkompo-

nenten - beispielsweise Kristalle einerseits und Zusatzstoff und ggf. Verunreinigungen beinhaltende Mutterlauge andererseits - zerfällt.

Als Destillationskolonnen kommen alle dem Fachmann für das erfindungsgemäße
5 Verfahren und auf das aufzureinigende Monomer abgestimmten und geeigneten Kolonnen in betracht. Bevorzugt sind die vorstehend genannten Typen

Als Extraktionsmischer kommen alle dem Fachmann für das erfindungsgemäße Verfahren und auf das aufzureinigende Monomer abgestimmten und geeigneten
10 Mischer in betracht. Hierunter fallen statische und dynamische Mischer. In diesem Zusammenhang wird auf die Offenbarung der WO 99/14181 und WO 02/055469 verwiesen, die hiermit als Teil dieser Offenbarung gilt.

Als Kristallisationsvorrichtungen kommen alle dem Fachmann für das erfindungsgemäße Verfahren und auf das aufzureinigende Monomer abgestimmten und geeigneten Kristaller in betracht. In diesem Zusammenhang sind
15 Schichtkristaller, und mit einer Waschkolonne kombinierte Suspensionskristaller neben den vorstehend beschriebenen bevorzugt.

20 Die erfindungsgemäßen chemischen Produkte basieren mindestens auf oder beinhalten die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche (Meth)Acrylsäure. Die chemischen Produkte umfassen Fasern, Formkörper, Filme, Schäume, superabsorbierende Polymere, Spezialpolymere für die Bereiche Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredelung oder Papierherstellung,
25 Detergentien oder Hygieneartikel.

Die Erfindung wird nun an Hand einer Figur und an Hand von Beispielen in nicht limitierender Weise näher erläutert.

30 Fig.1 zeigt eine Vorrichtung zur Synthese von (Meth)Acrylsäure, die eine Rezyklisierungseinheit für den Zusatzstoff umfasst.

Fig. 2 zeigt ein Schema einer Schaltungsvariante der erfindungsgemäßen Vorrichtung.

5 Fig. 3 ist eine graphische Darstellung der Werte aus Tabelle 8.

Gemäß der Figur 1 wird (Meth)Acrylsäure als ein erfindungsgemäßes Monomer in der Monomersyntheseeinheit 1 synthetisiert. Dabei kann die Monomersynthese-
10 seeinheit 1 eine Gasphasenmonomersyntheseeinheit 1a oder eine Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit 1b umfassen. Auf die Monomersyntheseeinheit 1 folgt eine Quencheinheit 2, die mit der Gasphasenmonomersyntheseeinheit 1a verbunden ist. Die in der Quencheinheit 2 oder der Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit 1b erhaltene wässrige (Meth)Acrylsäure-Lösung wird in einer ersten Reinigungseinheit 3 – beispielsweise eine Destillationskolonne - aufgereinigt. Die so
15 aufgereinigte (Meth)Acrylsäure-Lösung gelangt danach über die Führung 5 in die (Meth)Acrylsäure-Abtrennungseinheit 4. Es ist jedoch ebenso möglich, die Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit 1 oder die Quencheinheit 2 direkt über die Führung 5 mit der (Meth)Acrylsäure-Abtrennungseinheit 4 zu verbinden. Diese
20 umfasst die mit den entsprechenden vorhergehenden Teilen verbunden Zuführung 5 für die wässrige (Meth)Acrylsäure-Lösung. Über diese Zuführung 5 gelangt die wässrige (Meth)Acrylsäure-Lösung in den Kontaktbereich 7. Über die Zusatzstoffzuführung 6 gelangt der Zusatzstoff in den Kontaktbereich 7. Der Zusatzstoff kann aus einem nicht gezeigten Vorratsbehälter bzw. aus einer Rezyklierungseinheit 14 stammen. In dieser Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung erfolgt nach dem Kontakt von Zusatzstoff und wässriger (Meth)Acrylsäure-Lösung die Abtrennung der (Meth)Acrylsäure über die Führung 8. Die abgetrennte, meist von etwas Wasser begleitete (Meth)Acrylsäure wird in einer weiteren Reinigungseinheit 11 aufkonzentriert. Die im Mischbehälter zurückbleibende Zusammensetzung beinhaltend den Zusatzstoff ggf. weitere Verunreinigungen und
30 noch nicht abgetrennte (Meth)Acrylsäure wird über die Zuführung 13 der Re-

zyklisierungseinheit 12 zugeführt. Dort gelangt sie in ein Trennelement 14, in dem eine Aufkonzentrierung des Zusatzstoffes erfolgt und ggf. vorhandene weitere Verunreinigungen von dem Zusatzstoff meist durch geeignete Reinigungsmethoden abgetrennt werden. Der aufkonzentrierte Zusatzstoff gelangt über die Ableitung 15 in den Mischbehälter 7, die bei der Aufkonzentrierung des Zusatzstoffes abgetrennte (Meth)Acrylsäure gelangt über eine Ableitung 16 in die Führung 8 und über diese in das Trennelement 11. Die im Trennelement 11 erhaltene, hinsichtlich der (Meth)Acrylsäure abgereicherte Phase kann über die Zuleitung 17 der Zuleitung 5 zugeführt werden.

10

In Fig. 2 folgt auf die Monomersyntheseeinheit 1 eine erste erfindungsgemäße Monomerabtrenneinheit 4, auf die wiederum eine weitere erfindungsgemäße Monomerabtrenneinheit 10 folgt. Hieran können sich weitere Reinigungseinheiten oder auch Weiterverarbeitungseinheiten wie eine Syntheseeinheit für wasserabsorbierende Polymere anschließen.

15

TESTMETHODEN

1. Schmelzpunkt

20

Die Schmelzpunktbestimmung erfolgt in einem sogenannten Schmelzpunktröhrchen: Die Substanzprobe wird in ein an einer Seite abgeschmolzenes Glasröhrchen mit einem Innendurchmesser ca. 1,0 – 1,5 mm, Länge ca. 7 - 8 cm (Schmelzpunktröhrchen, Schmelzpunktkapillare) etwa 3 - 5 mm hoch eingefüllt nach Thiele (*Organikum Organisch Chemisches Grundpraktikum*, 16. Auflage, 1986, VEB Verlag der Wissenschaften, Seiten 73, 74).

25

Nach dem Einbringen der Substanz am oberen Ende des Röhrchens stößt man die Probe vorsichtig nach unten. Anschließend wird das gefüllte Schmelzpunktröhrchen langsam erhitzt, und die Temperatur bestimmt, bei der die Substanzprobe schmilzt.

30

2. Dampfdruck

5 Mittels Effusionsmethode mit Dampfdruckwaage nach Richtlinie 92/69/EWG vom 31.07.1992 (Amtsblatt A.04. der Europäischen Gemeinschaft).

BEISPIELE

10

Beispiel 1 (Extraktion)

15 In einem 350 ml doppelwandigen Rührgefäß, das auf 50°C mit Wasser temperiert wurde, wurde ein in Tabelle 1 angegebener „Feed“ in einer Menge von 250 ml vorgelegt und über 1 Minute kräftig gerührt. Nach Beendigung des Rührens bildeten sich die in ihrer Zusammensetzung ebenfalls in Tabelle 1 angegebenen Phasen. Nach einer Absetzzeit von 1 Minute wurden die Zusammensetzung der Phasen durch Titration der Acrylsäure mit NaOH-Lösung und die Wassermenge nach Karl Fischer und die Boltorn®-Menge rechnerisch bestimmt.

20

Tabelle 1

	Wasser [Gew.-%]	Acrylsäure [Gew.-%]	Boltorn [®] H 3200 [Gew.-%]
Feed 1	40	20	40
Untere Phase 1	69	30	1
Obere Phase 1	9	14	83
Feed 2	40	40	20
Untere Phase 2	51	48	1
Obere Phase 2	6	11	83
Feed 3	20	60	20
Untere Phase 3	25	74	1
Obere Phase 3	4	13	83

Boltorn[®] H 3200 ist ein hypervernetztes Polymer, das von der Firma Perstorp GmbH hergestellt und bezogen werden kann.

5

Beispiel 2 (Extraktion)

Es wurden drei ionische Flüssigkeiten (die von der Firma Solvent Innovation
 10 GmbH, Köln, Deutschland, erhältlichen Produkte OMA-HSO₄, OMA-MeSO₄
 und OMP-HSO₄) hinsichtlich ihrer Extraktionswirkung auf Acrylsäure in wässri-
 ger Lösung getestet. Dazu wurden jeweils Mengen von 50,0 g Acrylsäure, 50,0 g
 dest. Wasser und 30,0 g der jeweiligen ionischen Flüssigkeit in einem 250 ml Er-
 lenmeyerkolben eingewogen und Mittels eines Magnetrührers intensiv über einen
 15 Zeitraum von 2h vermischt. Das Gemisch wurde anschließend in einen 250 ml
 Scheidetrichter überführt und der Scheidetrichter wurde über Nacht stehen gelas-
 sen, um dem Gemisch Zeit zur Ausbildung einer Phasentrennung zu geben. Am
 nächsten Morgen wurden die Phasen getrennt, gewogen und analysiert. Der Ge-
 halt an Acrylsäure wurde über HPLC, der Gehalt an Wasser über Karl-Fischer-
 20 Titration und der Gehalt an ionischer Flüssigkeit entsprechend dem Zentralatom

in der ionischen Flüssigkeit über eine Elementaranalyse von Stickstoff bzw. Phosphor in den beiden Phasen bestimmt.

Tabelle 2: TrioctylMethylAmmonium-Hydrosulfat (OMA-HSO₄)

	Acrylsäure [Gew.-%]	Wasser [Gew.-%]	OMA-HSO ₄ [Gew.-%]
Edukt	38,4	38,5	23,1
schwere Phase	33,0	63,7	3,3
leichte Phase	50,0	2,5	47,5
Verteilungskoeffizient	1,515	0,039	14,394

5

Tabelle 3: TrioctylMethylAmmonium-Methylsulfat (OMA-MeSO₄)

	Acrylsäure [Gew.-%]	Wasser [Gew.-%]	OMA-MeSO ₄ [Gew.-%]
Edukt	38,4	38,5	23,1
schwere Phase	37,0	62,1	0,9
leichte Phase	43,0	4,4	52,6
Verteilungskoeffizient	1,162	0,071	59,101

Tabelle 4: TrioctylMethylPhosphonium-Hydrosulfat (OMP-HSO₄)

	Acrylsäure [Gew.-%]	Wasser [Gew.-%]	OMP-HSO ₄ [Gew.-%]
Edukt	38,4	38,5	23,1
schwere Phase	38,0	65,0	0,7
leichte Phase	48,0	16,6	41,0
Verteilungskoeffizient	1,263	0,256	58,571

- 10 Die Versuche zeigen, dass die erste ionische Flüssigkeit (OMA-HSO₄) am stärksten Acrylsäure in die Phase der ionischen Flüssigkeit (leichte, organische Phase)

extrahiert (größter Verteilungskoeffizient D ; $D = \frac{m_{\text{Organik}} / m_{\text{ges. wässrigePhase}}}{m_{\text{Organik}} / m_{\text{ges. wässrigePhase}}}$;

Entscheidend für die Beurteilung der Verteilungskoeffizienten ist immer der Abstand zu $D=1$, bei dem sich die jeweilige Komponente gleichmäßig auf beide Phasen aufteilt. Für Wasser sind dann besonders Werte bevorzugt, die kleiner als 1 sind). Aus diesem Grund sind bei der ersten ionischen Flüssigkeit (kleinere Verteilungskoeffizienten im Vergleich zu den beiden anderen ionischen Flüssigkeiten) die Verluste an ionischer Flüssigkeit in der schweren, wässrigen Flüssigkeit am größten.

10 Beispiel 3 (Kristallisation)

In einem 350 ml doppelwandigen Rührgefäß, das auf -15°C mit einer Mischung aus Ethylenglykol und Wasser temperiert wurde, wurden 250g des in Tabelle 2 aufgeführten „Feeds“ mit einer Temperatur von 20°C eingewogen und mit einer Temperaturrampe von 0,5 K/Minute auf -15°C abgekühlt. Bei -10°C wurde eine Kristallbildung beobachtet. Die Mutterlauge mit der in Tabelle 5 angegebenen Zusammensetzung wurde mittels eines Vakuumnutschfilters von den Kristallen getrennt. Es wurden 142g Kristalle der in Tabelle 5 angegebenen Zusammensetzung erhalten. Die Zusammensetzungen wurden wie in Beispiel 1 bestimmt.

20 Tabelle 5

	Wasser [Gew.-%]	Acrylsäure [Gew.-%]	ECOENG [®] 500 [Gew.-%]
Feed	70	10	20
Kristalle	87	4	9
Mutterlauge	49	13	18

ECOENG[®] 500 ist eine ionische Flüssigkeit, die von der Firma Solvent Innovation GmbH hergestellt wird und bezogen werden kann.

Beispiel 4 (Kristallisation)

In einem temperierbaren gerührten doppelwandigen Gefäß mit einem Fassungsvermögen von 200 ml wurden 70 g hochreine Acrylsäure und 70 g destilliertes Wasser mit 55 g N-Ethyl-Methyl-diisopropylammonium-Hydrogensulfat (EMPAH, bezogen von der Firma Solvent Innovation GmbH, Köln, Deutschland) eingelegt. Die Zusammensetzung der Edukte ist in der Tabelle 6 gezeigt. Die Mischung ist bis zu -12°C abgekühlt worden, wobei die ersten Kristalle ausfielen. Die Mischung wurde dann weiter bis $-17,2^{\circ}\text{C}$ herabgekühlt. Der Inhalt des Gefäßes wurde mit einer Vakuumnutsche abfiltriert, und das Filtrat analysiert. Die feuchten Kristalle wurden in einer Laborzentrifuge bei 4.000 rpm trocken geschleudert und anschließend analysiert. Die Zusammensetzung des Filtrats und der trockenen Kristalle ist in der Tabelle 6 dargestellt. Die Analyse erfolgte über HPLC (Acrylsäure), Karl-Fischer-Titration (Wasser) und Elementarstickstoffanalyse (EMPAH).

Tabelle 6

	Wasser [Gew.-%]	Acrylsäure [Gew.-%]	EMPAH [Gew.-%]
Edukt	35,9	35,9	28,2
Kristalle	3,38	95,0	1,6
Mutterlauge	43,4	26,0	27,0

In der Tabelle 7 sind die Ergebnisse aus einem Versuch mit 1,3-Dimethylpyridinium-Hydrogensulfat (DMPH, bezogen von der Firma Solvent Innovation GmbH, Köln, Deutschland) anstelle von EMPAH wiedergegeben. Die Kristallisations- und Endtemperaturen betrugen -18°C und $-22,6^{\circ}\text{C}$. Der Versuch und die Analysen wurden wie vorstehend im Zusammenhang mit der Kristallisation in Gegenwart von EMPAH durchgeführt.

Tabelle 7

	Wasser [Gew.-%]	Acrylsäure [Gew.-%]	DMPH [Gew.-%]
Edukt	35,9	35,9	28,2
Kristalle	4,64	94,0	2,1
Mutterlauge	46,8	24,0	26,5

Die Beispiele zeigen die Möglichkeit, Acrylsäure aus einem Acrylsäure-Wasser-Gemisch zu kristallisieren, in welchem Acrylsäure und Wasser in einem relativen Gewichtsverhältnis von 1 : 1 vorliegen. Aus derartigen Gemischen würde normalerweise Wasser auskristallisieren. Mit Hilfe der ionischen Flüssigkeiten ist das Acrylsäure-Wasser-Eutektikum verschoben, so dass eine Steigerung der Acrylsäure-Ausbeute bei der Kristallisation erzielt werden kann.

10 Beispiel 5 (Destillation)

In einem beheizbaren Probenhalter wurde eine 20ml Septumverschluss-GC-Flasche mit 5ml einer in Tabelle 8 angegebenen Mischung aus Zusammensetzung Z und Zusatzstoff auf 95°C erhitzt und eine Nadel eines Headspace-Gaschromatograph (Verfahrenstechnik 8, Nr. 12, Seiten 334-347, 1974) in den sich in der GC-Flasche bildenden Gasraum eingeführt. Die Zusammensetzung des in dem Gasraum entstandenen Gas wurde gaschromatographisch getrennt und über eine Wärmeleitfähigkeitsmessung in seiner Zusammensetzung bestimmt, die in Tabelle 8 angegeben und in Fig. 3 nochmals graphisch dargestellt ist.

20

Tabelle 8

Zusammensetzung Z		A	B	C	D	E	F	G
Wasser-Konz. [Gew.-%]	Acrylsäure Konz. [Gew.-%]	ohne Zusatzstoff (Headspace GC)	EMIM-BF ₄ (25 Gew.-%)	HMIM-PF ₆ (50 Gew.-%)	HMIM-BF ₄ (50 Gew.-%)	Hybrane® S 1200 (25 Gew.-%)	Polyglycerin PG-5 (50 Gew.-%)	Boltorn® H 40 (25 Gew.-%)
		Trennfaktor						
40	60	2,82	3,00	4,34	5,38	3,80	3,29	3,31
60	40	2,16	2,52	-	5,34	3,12	2,77	2,49
80	20	1,21	1,96	-	4,96	2,25	2,38	1,87
95	5	1,00	1,76	-	5,21	2,14	2,34	-

In den Beispielen der Tabelle 8 wurden folgende Zusatzstoffe eingesetzt:

- HMIM-BF₄ (1-Hexyl-3-methyl-imidazolium-tetrafluoroborat), ionische Flüssigkeit, Solvent Innovation GmbH;
- EMIM-BF₄ (1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat), ionische Flüssigkeit, Solvent Innovation GmbH;
- HMIM-PF₆ (1-Hexyl-3-methyl-imidazolium-hexafluorophosphat) ionische Flüssigkeit, Solvent Innovation GmbH;
- Hybrane® S1200 (2,5-Furandion, dihydro-, polymer mit 1,1'-iminobis[2-propanol], CAS-Nr. 362603-93-8, DSM B.V., hypervverzweigtes Polymer;
- Polyglycerin PG-5, CAS-Nr. 25722-70-7P, Hersteller Hyperpolymers GmbH, hypervverzweigtes Polymer;
- Boltorn® H40, Perstorp GmbH, hypervverzweigtes Polymer.

BEZUGSZEICHENLISTE

- 1 Monomersyntheseeinheit
- 5 1a Gasphasenmonomersyntheseeinheit
- 1b Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit
- 2 Quencheinheit
- 3 Reinigungseinheit
- 4 Monomer/(Meth)Acrylsäure-Abtrennungseinheit
- 10 5 Führung für Monomer/(Meth)Acrylsäure-haltige Zusammensetzung
- 6 Führung für Zusatzstoff
- 7 Kontaktbereich
- 8 Führung für abgetrennte Monomer/(Meth)Acrylsäure
- 10 weitere Monomer/(Meth)Acrylsäure-Abtrennungseinheit
- 15 11 weitere Reinigungseinheit
- 12 Rezyklierungseinheit
- 13 Zuführung für Zusatzstoff beinhaltende Zusammensetzung
- 14 Trennelement
- 15 Ableitung für Zusatzstoff
- 20 16 Ableitung für Monomer/(Meth)Acrylsäure
- 17 Führung für hinsichtlich Monomer/(Meth)Acrylsäure abgereicherte Phase
aus der Reinigungseinheit 11
- AA Acrylsäure
- IL Zusatzstoff (ionische Flüssigkeit oder hyperverzweigtes Polymer)
- 25

PATENTANSPRÜCHE

1. Ein Verfahren zur Abtrennung von einem mindestens eine Doppelbindung aufweisenden Monomeren aus einer dieses Monomer und mindestens eine von diesem Monomer verschiedene Verunreinigung beinhaltenden Zusammensetzung Z, umfassend die Verfahrensschritte:
- in Kontakt bringen der Zusammensetzung Z mit einem Zusatzstoff, wobei der Zusatzstoff
 - einen Schmelzpunkt von höchstens 150°C und
 - einen Dampfdruck bei einer Temperatur von 20°C von höchstens 1 mbar aufweist,
 - Abtrennen des Monomers aus dieser Trennphase.
2. Verfahren nach Anspruch 1, ein Zusatzstoff beinhaltend mindestens
- i. eine ionische Flüssigkeit oder
 - ii. ein hochverzweigtes Polymer oder
 - iii. eine Mischung aus mindestens zwei davon.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das hochverzweigte Polymer mindestens 3 Wiederholungseinheiten pro Molekül aufweist, die jeweils mindestens drei Bindungsmöglichkeiten aufweisen, wobei mindestens drei dieser Wiederholungseinheiten jeweils über mindestens drei Bindungsmöglichkeiten mit mindestens drei weiteren Wiederholungseinheit verknüpft sind.

4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das hochverzweigte Polymer mindestens drei Wiederholungseinheiten pro Molekül aufweist, die jeweils mindestens drei Bindungsmöglichkeiten aufweisen, wobei mindestens drei dieser Wiederholungseinheiten mindestens zwei Bindungsmöglichkeiten aufweisen.
- 5
5. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die ionische Flüssigkeit bei einer Temperatur von 20°C Flüssigkeit ist und eine Viskosität in einem Bereich von 1 bis 10.000 mPa×sec zeigt.
- 10
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die selektive Abtrennung des Monomeren aus dem mit dem Zusatzstoff in Kontakt gebrachten Zusammensetzung Z durch Destillation oder durch Extraktion oder Kristallisation oder einer Kombination aus mindestens zwei davon erfolgt.
- 15
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Zusatzstoff in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 95 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Zusatzstoff und Zusammensetzung Z, mit der Zusammensetzung Z in Kontakt gebracht wird.
- 20
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Zusatzstoff rezykliert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Rezyklieren des Zusatzstoffes durch ein Energie-eintragendes Trennverfahren erfolgt.
- 25
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Monomer (Meth)Acrylsäure ist.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung Z als eine acrylsäure-haltige Zusammensetzung ZAA auf (γ1) 5 bis 99,994 Gew.% monomerer Acrylsäure, und als Verunreinigung
- 30

- (γ 2) mindestens 0,001 Gew.-% mindestens eines Acrylsäure-Oligomeren,
(γ 3) mindestens 0,001 Gew.-% Essigsäure,
(γ 4) mindestens 0,001 Gew.-% Propionsäure,
(γ 5) mindestens 0,001 Gew.-% mindestens eines Aldehyds,
5 (γ 6) mindestens 0,001 Gew.-% Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid,
(γ 7) mindestens 0,001 Gew.-% mindestens eines Nebenprodukts, das von
den Komponenten (γ 1) bis (γ 6) verschieden ist sowie
(γ 8) einer restlichen Menge eines Fluids basieren und
wobei die Summe der Komponenten (γ 1) bis (γ 8) 100 Gew.-% beträgt.
- 10 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mindestens
eine Verunreinigung abgereichert wird.
12. Eine Vorrichtung zur Synthese Monomers aufweisend in fluidleitender Ver-
15 bindung folgende Komponenten:
(δ 1) eine Monomersyntheseeinheit (1) aufweisend eine Gasphasenmono-
mersyntheseeinheit (1a) mit einer auf die Gasphasenmonomersynthe-
seeinheit (1a) folgende Queneinheit (2), oder
(δ 2) eine Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit (1b),
20 (δ 3) gegebenenfalls eine auf die Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit
(1b) oder auf die Queneinheit (2) folgende erste Reinigungseinheit
(3),
(δ 4) eine erste Monomer-Abtrennungseinheit (4), aufweisend als
Bestandteile:
25 (δ 4_1) eine mit der Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit (1b) oder
der Queneinheit (2) oder mit der gegebenenfalls vorliegen-
den ersten Reinigungseinheit (3) verbundene Führung für ei-
ne Monomer-haltige Zusammensetzung Z (5),
(δ 4_2) eine Zusatzstoffführung (6),
30 (δ 4_3) einen die Monomer-haltige Zusammensetzung (5) und die
Zusatzstoffführung (6) aufnehmenden Kontaktbereich (7),

(84_4) eine von dem Kontaktbereich (7) ausgehende Führung (8) für abgetrenntes Monomer.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, wobei die Vorrichtung als weitere Komponente (85) eine Rezyklierungseinheit (12) für den Zusatzstoff umfasst, welche ihrerseits folgende Komponenten umfasst:

(85_1) eine Zuführung (13) für eine den Zusatzstoff beinhaltende Zusammensetzung, die fluidleitend mit einem Trennelement (14) verbunden ist,

- (85_2) eine von dem Trennelement (14) ausgehende Ableitung (15) für den Zusatzstoff, die fluidleitend mit der Zusatzstoffführung (6) oder dem Kontaktbereich (7) verbunden ist,

(85_3) eine von dem Trennelement (14) ausgehende Ableitung (16) für das Monomer, die fluidleitend mit der Führung (8) verbunden ist.

15

14. Verwendung eines Zusatzstoffes, der

- einen Schmelzpunkt bei einem Druck von 1 bar von höchstens 100°C und
- einen Dampfdruck bei 20°C von höchstens 1 mbar aufweist,

als Abtrennhilfe bei der Abtrennung von einem mindestens eine Doppelbindung aufweisenden Monomeren aus einer Monomer-haltigen Zusammensetzungen.

15. Monomer erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.

25

16. Fasern, Formkörper, Filme, Schäume, wasserabsorbierende Polymere, Spezialpolymere für die Bereiche Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredelung oder Papierherstellung oder Hygieneartikel, mindestens basierend auf oder beinhaltend (Meth)Acrylsäure nach Anspruch 15.

30

17. Verwendung von (Meth)Acrylsäure nach Anspruch 15 in oder zur Herstellung von Fasern, Formkörpern, Filmen, Schäumen, wasserabsorbierenden Polymeren oder Hygieneartikeln, Detergentien oder Spezialpolymere für die Bereiche Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredelung oder Papierherstellung.

FIG1

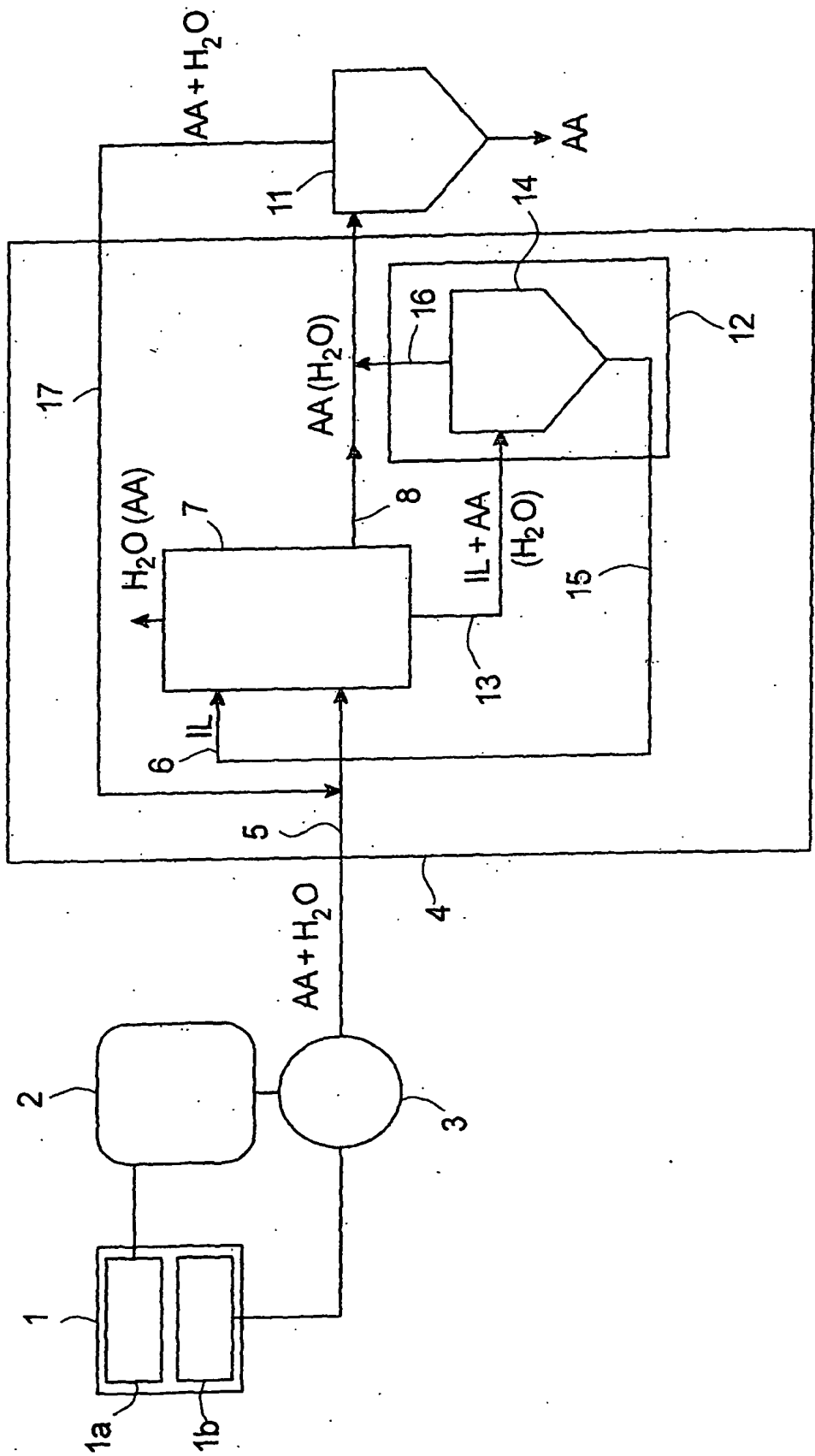


FIG 2

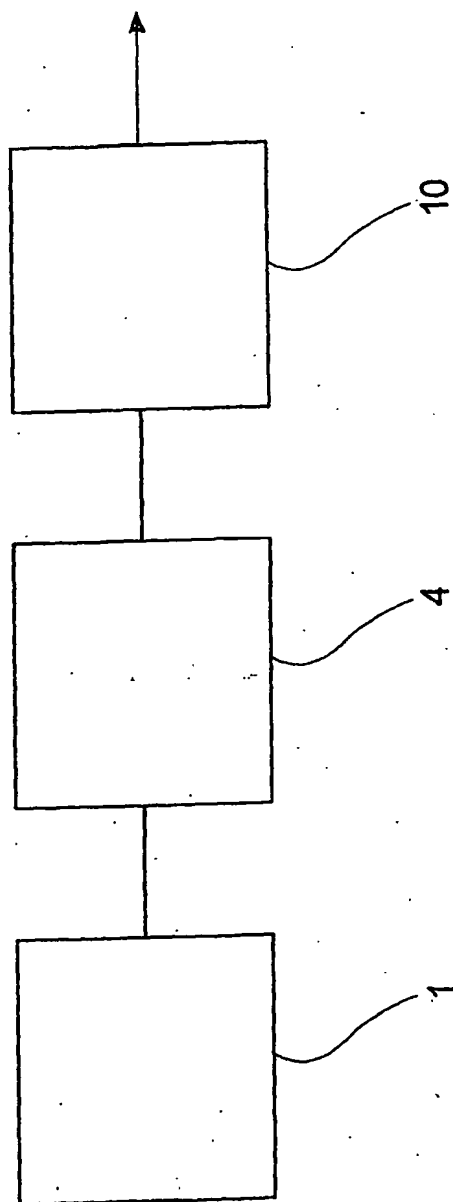
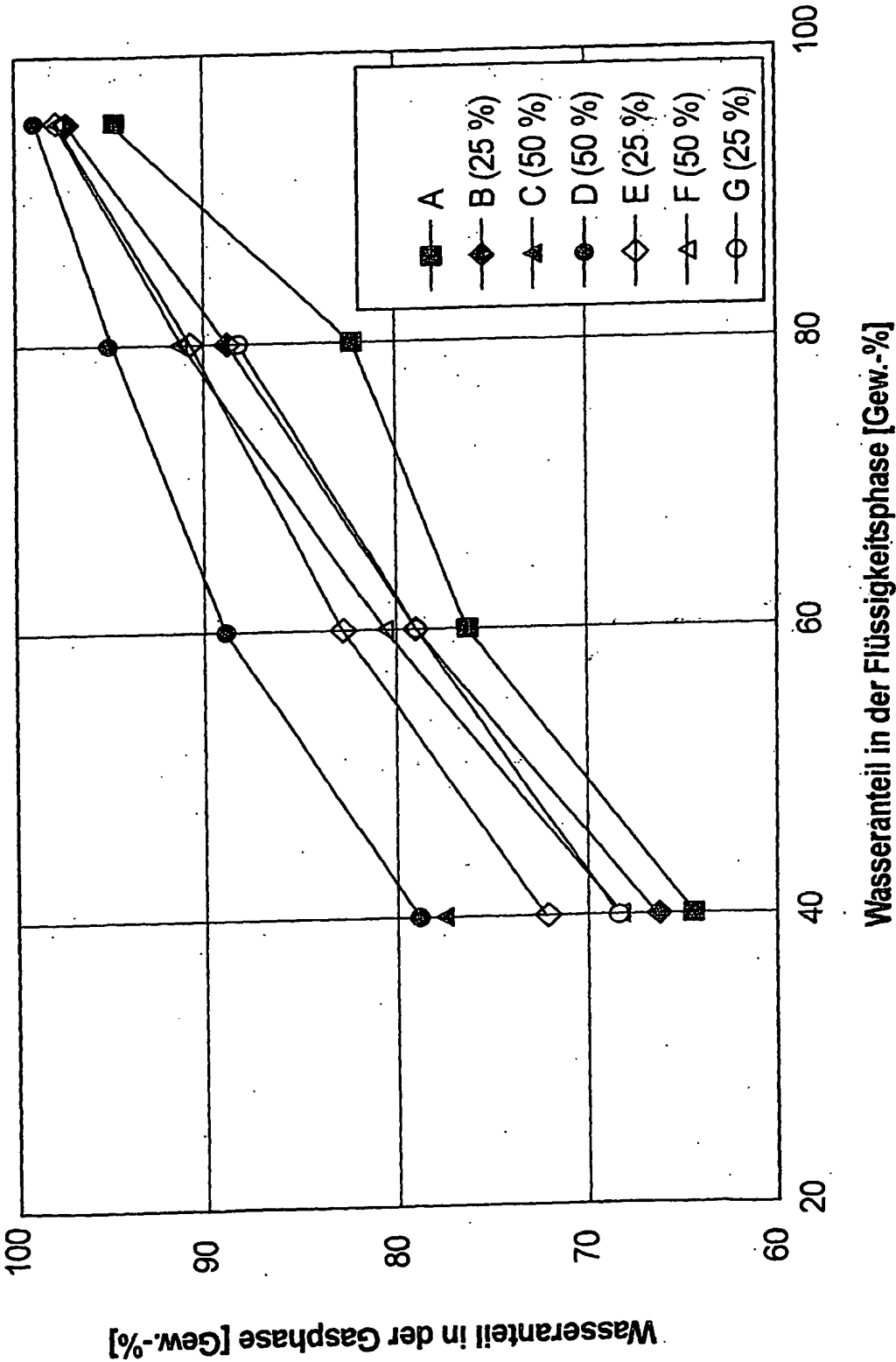


FIG 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C57/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/079269 A (UAB RESEARCH FOUNDATION ; HONG KUNLUN (US); ZHANG HONGWEI (US); BU LUJ) 10 October 2002 (2002-10-10) Seite 7, Zeilen 1-6; Seite 9, Zeilen 1-15; Seite 10, Zeile 28 - Seite 11, Zeile 10; Seite 12, Zeilen 5-12; Seite 14, Zeilen 15-26; Seite 16, Tabelle 2; Seite 16, Zeile 12 - Seite 17, Zeile 7; claims 1-32; examples 1-15	1-11, 14
X	US 2001/007043 A1 (HAUPT SUSANNE ET AL) 5 July 2001 (2001-07-05) figure 2	12, 13
X	WO 96/40809 A (AMCOL INTERNATIONAL CORP) 19 December 1996 (1996-12-19) page 1, line 9 - line 12; claims 1, 8, 9	15-17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July 2004

Date of mailing of the international search report

02/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003213

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02079269 A	10-10-2002	EP 1399487 A1 WO 02079269 A1	24-03-2004 10-10-2002
US 2001007043 A1	05-07-2001	DE 19838817 A1 CN 1247186 A EP 0982289 A2	02-03-2000 15-03-2000 01-03-2000
WO 9640809 A	19-12-1996	US 5677407 A DE 69623012 D1 DE 69623012 T2 EP 0830398 A1 ES 2181891 T3 US 5955552 A WO 9640809 A1 US 6248849 B1 US 6387995 B1 US 5830967 A US 5777054 A US 5837790 A US 5712358 A US 5834577 A US 5830960 A US 6107429 A	14-10-1997 19-09-2002 12-12-2002 25-03-1998 01-03-2003 21-09-1999 19-12-1996 19-06-2001 14-05-2002 03-11-1998 07-07-1998 17-11-1998 27-01-1998 10-11-1998 03-11-1998 22-08-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC/EP2004/003211

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C57/07

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	WO 02/079269 A (UAB RESEARCH FOUNDATION ; HONG KUNLUN (US); ZHANG HONGWEI (US); BU LUJ) 10. Oktober 2002 (2002-10-10) Seite 7, Zeilen 1-6; Seite 9, Zeilen 1-15; Seite 10, Zeile 28 - Seite 11, Zeile 10; Seite 12, Zeilen 5-12; Seite 14, Zeilen 15-26; Seite 16, Tabelle 2; Seite 16, Zeile 12 - Seite 17, Zeile 7; Ansprüche 1-32; Beispiele 1-15	1-11, 14
X	US 2001/007043 A1 (HAUPT SUSANNE ET AL) 5. Juli 2001 (2001-07-05) Abbildung 2	12, 13
X	WO 96/40809 A (AMCOL INTERNATIONAL CORP) 19. Dezember 1996 (1996-12-19) Seite 1, Zeile 9 - Zeile 12; Ansprüche 1, 8, 9	15-17

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juli 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC/EP2004/003211

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02079269 A	10-10-2002	EP 1399487 A1 WO 02079269 A1	24-03-2004 10-10-2002
US 2001007043 A1	05-07-2001	DE 19838817 A1 CN 1247186 A EP 0982289 A2	02-03-2000 15-03-2000 01-03-2000
WO 9640809 A	19-12-1996	US 5677407 A DE 69623012 D1 DE 69623012 T2 EP 0830398 A1 ES 2181891 T3 US 5955552 A WO 9640809 A1 US 6248849 B1 US 6387995 B1 US 5830967 A US 5777054 A US 5837790 A US 5712358 A US 5834577 A US 5830960 A US 6107429 A	14-10-1997 19-09-2002 12-12-2002 25-03-1998 01-03-2003 21-09-1999 19-12-1996 19-06-2001 14-05-2002 03-11-1998 07-07-1998 17-11-1998 27-01-1998 10-11-1998 03-11-1998 22-08-2000